भाग 1

कक्षा 11 के लिए पाठ्यपुस्तक

भाग 1

कक्षा 11 के लिए पाठ्यपुस्तक

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्
NATIONAL COUNCIL OF EDUCATIONAL RESEARCH AND TRAINING

मार्च 2006 चैत्र 1927

PD 3T RA

रु. 100.00

एन.सी.ई.आर.टी. के प्रकाशन विभाग के कार्यालय

एन.सी.ई.आर.टी. कैंपस
श्री अरविंद मार्ग
नई दिल्ली 110 016

108, 100 फीट रोड
हेली एक्सटेंशन, होस्डेकेरे
बनाशंकरी III इस्टेज
बैंगलूर 560 085

नवजीवन ट्रस्ट भवन
डाकघर नवजीवन
अहमदाबाद 380 014

सी.डब्ल्यू.सी. कैंपस
निकट: धनकल बस स्टॉप
पनिहटी
कोलकाता 700 114

सी.डब्ल्यू.सी. कॉम्प्लैक्स
मालीगांव
गुवाहाटी 781021

प्रकाशन सहयोग

अध्यक्ष, प्रकाशन विभाग	:	*पी.राजाकुमार*
मुख्य उत्पादन अधिकारी	:	*शिव कुमार*
मुख्य संपादक	:	*श्वेता उप्पल*
मुख्य व्यापार अधिकारी	:	*गौतम गांगुली*
सहायक संपादक	:	*रेखा अग्रवाल*
उत्पादन सहायक	:	*मुकेश गौड़*

आवरण
श्वेता राव

चित्रांकन
निधि वाधवा
अनिल नयाल

एन.सी.ई.आर.टी. वाटरमार्क 80 जी.एस.एम. पेपर पर मुद्रित।

प्रकाशन विभाग में सचिव, राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्, श्री अरविंद मार्ग, नई दिल्ली 110 016 द्वारा प्रकाशित तथा टेन प्रिंट्स (इंडिया) प्रा.लि. 44, कि.मी., माईल स्टोन, एन. एच. रोहतक, ग्राम-रोहड़, जिला-झज्जर, हरियाणा द्वारा मुद्रित।

आमुख

राष्ट्रीय पाठ्यचर्या की रूपरेखा (2005) सुझाती है कि बच्चों के स्कूली जीवन को बाहर के जीवन से जोड़ा जाना चाहिए। यह सिद्धांत किताबी ज्ञान की उस विरासत के विपरीत है, जिसके प्रभाववश हमारी व्यवस्था आज तक स्कूल और घर के बीच अंतराल बनाए हुए है। नई राष्ट्रीय पाठ्यचर्या पर आधारित पाठ्यक्रम और पाठ्यपुस्तकें इस बुनियादी विचार पर अमल करने का प्रयास है। इस प्रयास में हर विषय को एक मज़बूत दीवार से घेर देने और जानकारी को रटा देने की प्रवृत्ति का विरोध शामिल है। आशा है कि ये कदम हमें राष्ट्रीय शिक्षा नीति (1986) में वर्णित बाल-केंद्रित व्यवस्था की दिशा में काफ़ी दूर तक ले जाएँगे।

इस प्रयत्न की सफलता अब इस बात पर निर्भर है कि स्कूलों के प्राचार्य और अध्यापक बच्चों को कल्पनाशील गतिविधियों और सवालों की मदद से सीखने तथा सीखने के दौरान अपने अनुभव पर विचार करने का अवसर देते हैं। हमें यह मानना होगा कि यदि जगह, समय और आज़ादी दी जाए, तो बच्चे बड़ों द्वारा सौंपी गई सूचना-सामग्री से जुड़कर और जूझकर नए ज्ञान का सृजन करते हैं। शिक्षा के विविध साधनों एवं स्रोतों की अनदेखी किए जाने का प्रमुख कारण पाठ्यपुस्तक को परीक्षा का एकमात्र आधार बनाने की प्रवृत्ति है। सर्जना और पहल को विकसित करने के लिए ज़रूरी है कि हम बच्चों को सीखने की प्रक्रिया में पूरा भागीदार मानें और बनाएँ, उन्हें ज्ञान की निर्धारित खुराक का ग्राहक मानना छोड़ दें।

ये उद्देश्य स्कूल की दैनिक ज़िंदगी और कार्यशैली में काफ़ी फ़ेरबदल की माँग करते हैं। दैनिक समय-सारणी में लचीलापन उतना ही ज़रूरी है, जितना वार्षिक कैलेंडर के अमल में चुस्ती, जिससे शिक्षण के लिए नियत दिनों की संख्या हकीकत बन सके। शिक्षण और मूल्यांकन की विधियाँ भी इस बात को तय करेंगी कि यह पाठ्यपुस्तक स्कूल में बच्चों के जीवन को मानसिक दबाव तथा बोरियत की जगह खुशी का अनुभव बनाने में कितनी प्रभावी सिद्ध होती है। बोझ की समस्या से निपटने के लिए पाठ्यक्रम निर्माताओं ने विभिन्न चरणों में ज्ञान का पुनर्निर्धारण करते समय बच्चों के मनोविज्ञान एवं अध्यापन के लिए उपलब्ध समय का ध्यान रखने की पहले से अधिक सचेत कोशिश की है। इस कोशिश को और गहराने के यत्न में यह पाठ्यपुस्तक सोच-विचार और विस्मय, छोटे समूहों में बातचीत एवं बहस तथा हाथ से की जाने वाली गतिविधियों को प्राथमिकता देती है।

एन.सी.ई.आर.टी. इस पुस्तक की रचना के लिए बनाई गई पाठ्यपुस्तक विकास समिति के परिश्रम के लिए कृतज्ञता व्यक्त करती है। परिषद् विज्ञान एवं गणित की पाठ्यपुस्तक के सलाहकार समूह के अध्यक्ष जे.वी. नार्लीकर और इस पाठ्यपुस्तक के मुख्य सलाहकार प्रोफ़ेसर बी.एल. खंडेलवाल की विशेष आभारी है। इस पाठ्यपुस्तक के विकास में कई शिक्षकों ने योगदान दिया; इस योगदान को संभव बनाने के लिए हम उनके प्राचार्यों के आभारी हैं। हम उन सभी संस्थाओं और संगठनों के प्रति कृतज्ञ हैं, जिन्होंने अपने संसाधनों, सामग्री तथा सहयोगियों की मदद लेने में हमें उदारतापूर्वक सहयोग दिया। हम माध्यमिक एवं उच्च शिक्षा विभाग, मानव संसाधन विकास मंत्रालय द्वारा प्रोफ़ेसर जी.पी. देशपांडे की अध्यक्षता में गठित निगरानी समिति (मॉनिटरिंग कमेटी) के सदस्यों को अपना मूल्यवान समय और सहयोग देने के लिए धन्यवाद देते हैं। व्यवस्थागत सुधारों और अपने प्रकाशनों में निरंतर निखार लाने के प्रति समर्पित एन.सी.ई.आर.टी. टिप्पणियों एवं सुझावों का स्वागत करेगी, जिनसे भावी संशोधनों में मदद ली जा सके।

निदेशक
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और
प्रशिक्षण परिषद्

नई दिल्ली
20 दिसंबर 2005

भारत का संविधान

उद्देशिका

हम, भारत के लोग, भारत को एक **संपूर्ण प्रभुत्व-संपन्न, समाजवादी, पंथ-निरपेक्ष, लोकतंत्रात्मक गणराज्य** बनाने के लिए तथा उसके समस्त नागरिकों को:

सामाजिक, आर्थिक और राजनैतिक **न्याय;**

विचार, अभिव्यक्ति, विश्वास, धर्म
और उपासना की **स्वतंत्रता;**

प्रतिष्ठा और अवसर की **समता**
प्राप्त कराने के लिए

तथा उन **सब में** व्यक्ति की गरिमा और **राष्ट्र की एकता और अखंडता सुनिश्चित** करने वाली बंधुता बढ़ाने के लिए;

दृढ़संकल्प होकर **अपनी इस संविधान सभा में** आज तारीख 26 नवंबर, 1949 ई. (मिति मार्गशीर्ष शुक्ला सप्तमी, संवत् दो हजार छह विक्रमी) को **एतद्द्वारा इस संविधान को अंगीकृत, अधिनियमित और आत्मार्पित करते हैं।**

पाठ्यपुस्तक विकास समिति

अध्यक्ष, विज्ञान और गणित पाठ्यपुस्तक सलाहकार समिति

जयंत विष्णु नार्लीकर, *प्रोफ़ेसर,* अंतर-विश्वविद्यालय केंद्र, खगोलविज्ञान और खगोलभौतिकी, पूना विश्वविद्यालय, पूना

मुख्य सलाहकार

बी.एल. खंडेलवाल, *प्रोफ़ेसर (अवकाशप्राप्त),* इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, नई दिल्ली

सदस्य

अलका मेहरोत्रा, *रीडर,* (समन्वयक, अंग्रेज़ी संस्करण), डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

अंजनी कौल, *प्रवक्ता,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

आई.पी. अग्रवाल, *प्रोफ़ेसर,* क्षेत्रीय शिक्षण संस्थान, एन.सी.ई.आर.टी., भोपाल

ए.एस. बरार, *प्रोफ़ेसर,* इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, नई दिल्ली

एच.ओ. गुप्ता, *प्रोफ़ेसर,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

एस.के. डोगरा, *प्रोफ़ेसर,* डॉ. बी.आर. अंबेडकर सेंटर फॉर बायोमेडिकल रिसर्च, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

जयश्री शर्मा, *प्रोफ़ेसर,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

पूनम साहनी, *पी.जी.टी.* (रसायन विज्ञान), केन्द्रीय विद्यालय, विकासपुरी, नई दिल्ली

मैत्रेयी चंद्रा, *प्रोफ़ेसर,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

वी.के. वर्मा, *प्रोफ़ेसर* (अवकाशप्राप्त), इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, बनारस हिंदू विश्वविद्यालय, वाराणसी

वी.पी. गुप्ता, *रीडर,* क्षेत्रीय शिक्षण संस्थान, एन.सी.ई.आर.टी., भोपाल

शुभा केशवन, *प्रधानाध्यापिका,* डेमोंसट्रेशन स्कूल, क्षेत्रीय शिक्षण संस्थान, एन.सी.ई.आर.टी., मैसूर

साधना भार्गव, *पी.जी.टी.* (रसायन विज्ञान), सरदार पटेल विद्यालय, लोदी इस्टेट, नई दिल्ली

सुखवीर सिंह, *रीडर,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

सुनीता मल्होत्रा, *प्रोफ़ेसर,* स्कूल ऑफ साइंसेज़, इंदिरा गांधी मुक्त विश्वविद्यालय, नई दिल्ली

सदस्य-समन्वयक

आर.के. पाराशर, *प्रवक्ता,* (समन्वयक, हिंदी संस्करण), डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

हिंदी रूपांतर

आर.आर. गोयल, *रीडर,* रसायन विज्ञान विभाग, रामजस कॉलेज, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

आर.के. उपाध्याय, *वरिष्ठ प्रवक्ता,* रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर

आलोक चतुर्वेदी, *वरिष्ठ प्रवक्ता,* रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर

एस.पी. माथुर, *विभागाध्यक्ष,* विशुद्ध एवं अनुप्रयुक्त रसायन विभाग, म.द.स. विश्वविद्यालय, अजमेर

डी.के. शर्मा, *रीडर,* रसायन विज्ञान विभाग, रामजस कॉलेज, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

के.जी. ओझा, *एसोशिएट प्रोफ़ेसर,* विशुद्ध एवं अनुप्रयुक्त रसायन विभाग, म.द.स. विश्वविद्यालय, अजमेर

ललिता एस. कुमार, *रीडर,* स्कूल ऑफ साइन्सेज़, इंदिरा गांधी खुला विश्वविद्यालय, नई दिल्ली

संजीव कुमार, *रीडर,* रसायन विज्ञान विभाग, देशबंधु कॉलेज, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

सुनीता मल्होत्रा, *प्रोफ़ेसर,* स्कूल ऑफ साइंसेज़, इंदिरा गांधी खुला विश्वविद्यालय, नई दिल्ली

सुरेंद्र अरोड़ा, वरिष्ठ प्रवक्ता, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर

आभार

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान एवं प्रशिक्षण परिषद् उन सभी संस्थाओं तथा व्यक्तियों के प्रति आभार प्रकट करती है, जिन्होंने रसायन विज्ञान की कक्षा 11 की पाठ्यपुस्तक के विकास में अमूल्य योगदान दिया। परिषद् निम्नलिखित विद्वानों का भी आभार व्यक्त करती है, जिन्होंने हिंदी पांडुलिपि के पुनरावलोकन तथा सुधार में अमूल्य योगदान दिया –

वी.एन. पाठक, *प्रोफ़ेसर,* राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर; बिजेंद्र सिंह, *रीडर,* हंसराज कॉलेज, दिल्ली; दिनेश गुप्ता, *रीडर,* राजकीय महाविद्यालय, अजमेर; जे.एल. शर्मा, *रीडर,* किरोड़ीमल कॉलेज, दिल्ली; लक्ष्मण सिंह, *रीडर,* एल.आर. कॉलेज, साहिबाबाद; विनोद कुमार, *रीडर,* हंसराज कॉलेज, दिल्ली; विजय सारदा, *रीडर,* जाकिर हुसैन कॉलेज, दिल्ली; अरुण पारीक, *प्रवक्ता,* राजकीय महाविद्यालय, अजमेर; अतुल कुमार शर्मा, *प्रवक्ता,* राजकीय महाविद्यालय, नागौर; किशोर ए. सोर्ते, *प्रधानाचार्य,* राजकीय बालक उच्चतर माध्यमिक विद्यालय, निठारी, नांगलोई, नई दिल्ली; सुषमा सेतिया, *प्रधानाचार्य,* सर्वोदय कन्या विद्यालय, हरिनगर, दिल्ली; समीर व्यास, *अनुसंधान सहायक,* केंद्रीय मृदा एवं सामग्री अनुसंधानशाला, नई दिल्ली; अनिल कुमार शर्मा, *पी.जी.टी.,* केंद्रीय विद्यालय, आई.एन.ए. कॉलोनी, नई दिल्ली; राजेश धामा, *पी.जी.टी.,* केंद्रीय विद्यालय, विज्ञान विहार, दिल्ली; उपमा सिंह, विवेकानंद स्कूल, आनंद विहार, दिल्ली; भाषायी दृष्टि से पांडुलिपि के सुधार के लिए श्री राजीव रंजन, प्रति संपादक का सहयोग प्रशंसनीय रहा।

परिषद् शैक्षिक तथा प्रशासनिक सहयोग हेतु मैत्रेयी चंद्रा, *अध्यक्ष,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी. की भी आभारी है।

परिषद् दीपक कपूर, *प्रभारी,* कंप्यूटर स्टेशन इंचार्ज, तथा उनके सहयोगी सुरेंद्र कुमार, *डी.टी.पी. ऑपरेटर;* गीता कुमारी, *प्रूफ़-रीडर,* सहायक कार्यक्रम समन्वयक कार्यालय (डी.ई.एस.एम.), एन.सी.ई.आर.टी. के प्रशासन और प्रकाशन विभाग के सहयोग हेतु हार्दिक आभार ज्ञापित करती है।

भाग 4क

नागरिकों के मूल कर्तव्य

अनुच्छेद 51 क

मूल कर्तव्य – भारत के प्रत्येक नागरिक का यह कर्तव्य होगा कि वह –

(क) संविधान का पालन करे और उसके आदर्शों, संस्थाओं, राष्ट्रध्वज और राष्ट्रगान का आदर करे;

(ख) स्वतंत्रता के लिए हमारे राष्ट्रीय आंदोलन को प्रेरित करने वाले उच्च आदर्शों को हृदय में संजोए रखे और उनका पालन करे;

(ग) भारत की संप्रभुता, एकता और अखंडता की रक्षा करे और उसे अक्षुण्ण बनाए रखे;

(घ) देश की रक्षा करे और आह्वान किए जाने पर राष्ट्र की सेवा करे;

(ङ) भारत के सभी लोगों में समरसता और समान भ्रातृत्व की भावना का निर्माण करे जो धर्म, भाषा और प्रदेश या वर्ग पर आधारित सभी भेदभावों से परे हो, ऐसी प्रथाओं का त्याग करे जो महिलाओं के सम्मान के विरुद्ध हों;

(च) हमारी सामासिक संस्कृति की गौरवशाली परंपरा का महत्त्व समझे और उसका परिरक्षण करे;

(छ) प्राकृतिक पर्यावरण की, जिसके अंतर्गत वन, झील, नदी और वन्य जीव हैं, रक्षा करे और उसका संवर्धन करे तथा प्राणिमात्र के प्रति दयाभाव रखे;

(ज) वैज्ञानिक दृष्टिकोण, मानववाद और ज्ञानार्जन तथा सुधार की भावना का विकास करे;

(झ) सार्वजनिक संपत्ति को सुरक्षित रखे और हिंसा से दूर रहे;

(ञ) व्यक्तिगत और सामूहिक गतिविधियों के सभी क्षेत्रों में उत्कर्ष की ओर बढ़ने का सतत् प्रयास करे, जिससे राष्ट्र निरंतर बढ़ते हुए प्रयत्न और उपलब्धि की नई ऊँचाइयों को छू सके; और

(ट) यदि माता-पिता या संरक्षक है, छह वर्ष से चौदह वर्ष तक की आयु वाले अपने, यथास्थिति, बालक या प्रतिपाल्य को शिक्षा के अवसर प्रदान करे।

विषय सूची

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ
SOME BASIC CONCEPTS OF CHEMISTRY

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप –

- जीवन के विभिन्न क्षेत्रों में रसायन विज्ञान के महत्त्व को समझ सकेंगे;
- द्रव्य की तीन अवस्थाओं के अभिलक्षणों की व्याख्या कर सकेंगे;
- पदार्थों को तत्त्वों, यौगिकों और मिश्रणों में वर्गीकृत कर सकेंगे;
- SI आधार मात्रकों को परिभाषित कर सकेंगे और सामान्यतया प्रयुक्त कुछ पूर्वलग्नों को सूचीबद्ध कर सकेंगे;
- वैज्ञानिक-संकेतन का प्रयोग और संख्याओं पर सरल गणितीय प्रचालन कर सकेंगे;
- परिशुद्धता और यथार्थता में भिन्नता स्पष्ट कर सकेंगे;
- सार्थक अंक निर्धारित कर सकेंगे;
- भौतिक राशियों के मात्रकों को एक प्रणाली से दूसरी प्रणाली में रूपांतरित कर सकेंगे;
- रासायनिक संयोजन के विभिन्न नियमों की व्याख्या कर सकेंगे;
- परमाणु द्रव्यमान, औसत परमाणु द्रव्यमान, अणु द्रव्यमान और सूत्र द्रव्यमान की सार्थकता बता सकेंगे;
- मोल और मोलर द्रव्यमान-पदों का वर्णन कर सकेंगे;
- किसी यौगिक के घटक विभिन्न तत्त्वों का द्रव्यमान-प्रतिशत परिकलित कर सकेंगे;
- दिए गए प्रायोगिक आँकड़ों से किसी यौगिक के लिए मूलानुपाती सूत्र और अणु-सूत्र निर्धारित कर सकेंगे;
- स्टॉइकियोमीट्री गणनाएँ कर सकेंगे।

रसायन विज्ञान अणुओं और उनके रूपांतरण का विज्ञान है। यह न केवल एक सौ तत्त्वों का विज्ञान है, अपितु उनसे निर्मित होने वाले असंख्य प्रकार के अणुओं का भी विज्ञान है।

रोअल्ड हॉफमैन

रसायन विज्ञान पदार्थ के संघटन, संरचना, गुणधर्म से संबंधित है, जिन्हें पदार्थ के मौलिक अवयवों-परमाणुओं तथा अणुओं के माध्यम से अच्छी प्रकार समझा जा सकता है। यही कारण है कि रसायन विज्ञान 'परमाणुओं तथा अणुओं का विज्ञान' कहलाता है। क्या हम कणों को देख सकते हैं, उनका भार माप सकते हैं और उनकी उपस्थिति को अनुभव कर सकते हैं? क्या किसी पदार्थ की निश्चित मात्रा में परमाणुओं और अणुओं की संख्या ज्ञात कर सकते हैं और क्या हम इन कणों (परमाणुओं तथा अणुओं) की संख्या एवं उनके द्रव्यमान के मध्य मात्रात्मक संबंध दर्शा सकते हैं? इस एकक में हम ऐसे ही कुछ प्रश्नों के उत्तर पाएँगे। इसके अतिरिक्त हम यहाँ पर यह भी वर्णन करेंगे कि किसी पदार्थ के भौतिक गुणों को उपयुक्त इकाइयों की सहायता से मात्रात्मक रूप से किस प्रकार दर्शाया जा सकता है।

1.1 रसायन विज्ञान का महत्त्व

मानव द्वारा प्रकृति को समझने और उसका वर्णन करने के लिए ज्ञान को क्रमबद्ध करने की निरंतर चेष्टा ही 'विज्ञान' है। सुविधा के लिए विज्ञान को विभिन्न विधाओं (जैसे–रसायन विज्ञान, भौतिक विज्ञान, जीव विज्ञान, भू-विज्ञान आदि) में वर्गीकृत किया गया है। रसायन विज्ञान, विज्ञान की वह शाखा है, जिसमें पदार्थ के संघटन, गुणधर्म और अन्योन्य क्रियाओं का अध्ययन किया जाता है। रसायनज्ञ निरंतर यह जानने के लिए उत्सुक रहते हैं कि रासायनिक रूपांतरण किस प्रकार हो रहे हैं। विज्ञान में रसायन विज्ञान की महत्त्वपूर्ण भूमिका है, जो प्राय: विज्ञान की अन्य शाखाओं (जैसे–भौतिक विज्ञान, जीव विज्ञान, भू-विज्ञान आदि) के साथ अभिन्न रूप से जुड़ी हुई है। दैनिक जीवन में भी रसायन विज्ञान की महत्त्वपूर्ण भूमिका है।

रसायन विज्ञान के सिद्धांतों का व्यावहारिक उपयोग मौसम विज्ञान, नाड़ी-तंत्र और कंप्यूटर प्रचालन सदृश विभिन्न क्षेत्रों में होता है। राष्ट्रीय अर्थव्यवस्था में महत्त्वपूर्ण योगदान उर्वरकों, क्षारों, अम्लों, लवणों, रंगों, बहुलकों, दवाओं, साबुनों, अपमार्जकों, धातुओं, मिश्र धातुओं तथा अन्य कार्बनिक और अकार्बनिक रसायनों सहित नवीन सामग्री के निर्माण में लगे रासायनिक उद्योगों का है।

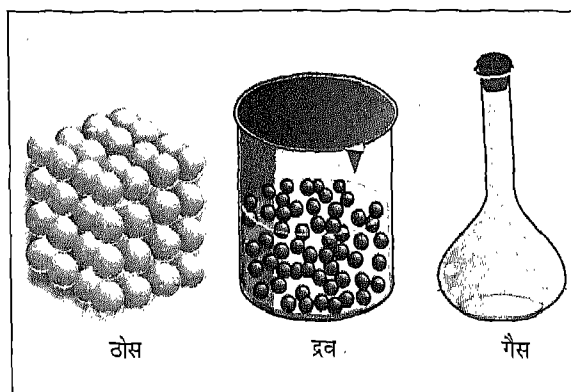
मानव के जीवन-स्तर को ऊँचा उठाने हेतु भोजन, स्वास्थ्य-सुविधा की वस्तुएँ और अन्य सामग्री की आवश्यकताओं को पूरा करने में रसायन विज्ञान ने महत्त्वपूर्ण भूमिका निभाई है। विभिन्न उर्वरकों, जीवाणुनाशकों तथा कीटनाशकों की उत्तम किस्मों का उच्च स्तर पर उत्पादन इसके ज्वलंत उदाहरण हैं। इसी प्रकार कैन्सर की चिकित्सा में प्रभावी औषधियाँ (जैसे– सिसप्लाटिन तथा टैक्सोल) और एड्स से ग्रस्त रोगियों के उपचार हेतु उपयोग में आनेवाली औषधि एजिडोथाईमिडिन (AZT) सदृश अनेक जीवनरक्षक औषधियाँ पौधों और प्राणी-स्रोतों से प्राप्त या संश्लेषित की गई हैं।

रासायनिक सिद्धांत भली-भाँति होने के बाद अब विशिष्ट चुंबकीय, विद्युतीय और प्रकाशीय गुणधर्मयुक्त पदार्थ संश्लेषित करना संभव हो गया है, जिसके फलस्वरूप अतिचालक सिरेमिक, सुचालक बहुलक, प्रकाशीय फाइबर (तंतु) सदृश पदार्थ संश्लेषित किए जा सकते हैं और ठोस अवस्थीय पदार्थों को लघु रूप में विकसित किया जा सकता है। पिछले कुछ वर्षों में रसायन शास्त्र की सहायता से पर्यावरणीय प्रदूषण से संबंधित कुछ गंभीर समस्याओं को काफी सीमा तक नियंत्रित किया जा सका है। उदाहरणस्वरूप–समतापमंडल (stratosphere) में ओज़ोन अवक्षय (Ozone depletion) उत्पन्न करनेवाले एवं पर्यावरण-प्रदूषक क्लोरोफ्लोरो कार्बन, अर्थात् सी.एफ.सी. (CFC) सदृश पदार्थों के विकल्प सफलतापूर्वक संश्लेषित कर लिये गए हैं, परंतु अभी भी पर्यावरण की अनेक समस्याएँ रसायनविदों के लिए गंभीर चुनौती बनी हुई हैं।

ऐसी ही एक समस्या ग्रीन-हाउस गैसों (जैसे–मेथैन, कार्बन डाइऑक्साइड आदि) का प्रबंधन है। रसायनविदों की भावी पीढ़ियों के लिए जैव-रासायनिक प्रक्रियाओं की समझ, रसायनों के व्यापक स्तर पर उत्पादन हेतु एंजाइमों का उपयोग और नवीन मोहक पदार्थों का उत्पादन कुछेक बौद्धिक चुनौतियाँ हैं। ऐसी चुनौतियों का सामना करने के लिए हमारे देश तथा अन्य विकासशील देशों को मेधावी और सृजनात्मक रसायनविदों की आवश्यकता है।

1.2 द्रव्य की प्रकृति

अपनी पूर्व कक्षाओं से आप 'द्रव्य' शब्द से परिचित हैं। कोई भी वस्तु, जिसका द्रव्यमान होता है और जो स्थान घेरती है, **द्रव्य** कहलाती है। हमारे आसपास की सभी वस्तुएँ द्रव्य द्वारा बनी होती हैं। उदाहरण के लिए–पुस्तक, कलम, पेन्सिल, जल, वायु, सभी जीव आदि द्रव्य से बने होते हैं। आप जानते हैं कि इन सभी का द्रव्यमान होता है और ये स्थान घेरती हैं।

आप यह भी जानते हैं कि द्रव्य की तीन भौतिक अवस्थाएँ संभव हैं– ठोस, द्रव और गैस। इन तीनों अवस्थाओं में द्रव्य के घटक-कणों को चित्र 1.1 में दर्शाया गया है।

चित्र 1.1 ठोस, द्रव और गैस में कणों की व्यवस्था

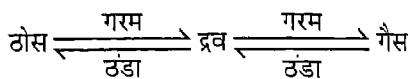
ठोसों में ये कण एक-दूसरे के बहुत पास क्रमबद्ध रूप से व्यवस्थित रहते हैं। ये बहुत गतिशील नहीं होते। द्रवों में कण पास-पास होते हैं, फिर भी ये गति कर सकते हैं, लेकिन ठोसों या द्रवों की अपेक्षा गैसों में कण बहुत दूर-दूर होते हैं। वे बहुत आसानी तथा तेज़ी से गति कर सकते हैं। कणों की इन व्यवस्थाओं के कारण द्रव्य की विभिन्न अवस्थाओं के निम्नलिखित अभिलक्षण होते हैं–

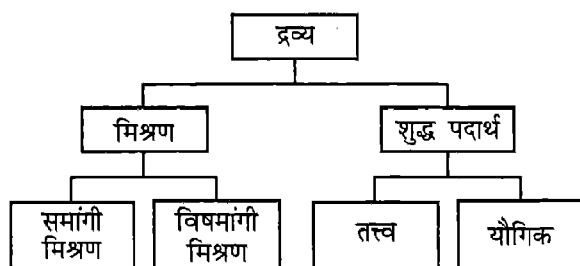
(i) ठोस का निश्चित आयतन और निश्चित आकार होता है।

(ii) द्रव का निश्चित आयतन होता है, परंतु आकार निश्चित नहीं होता है। वह उसी पात्र का आकार ले लेता है, जिसमें उसे रखा जाता है।

(iii) गैस का आयतन या आकार कुछ भी निश्चित नही रहता। वह उस पात्र के आयतन में पूरी तरह फैल जाती है, जिसमें उसे रखा जाता है।

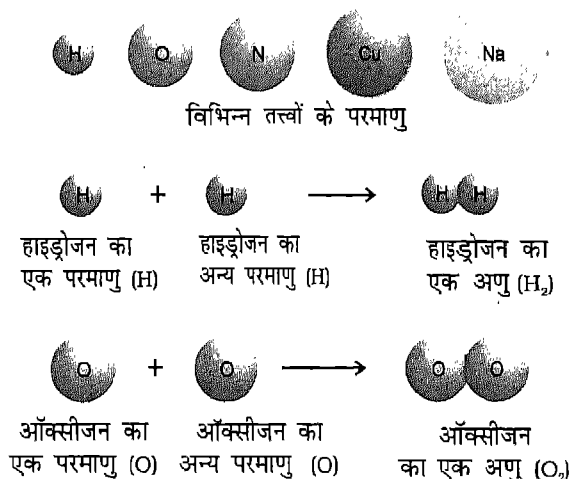
ताप और दाब की परिस्थितियों के परिवर्तन द्वारा द्रव्य की इन तीन अवस्थाओं को एक-दूसरे में परिवर्तित किया जा सकता है।

$$\text{ठोस} \underset{\text{ठंडा}}{\overset{\text{गरम}}{\rightleftharpoons}} \text{द्रव} \underset{\text{ठंडा}}{\overset{\text{गरम}}{\rightleftharpoons}} \text{गैस}$$

सामान्यतया एक ठोस को गरम करने पर वह द्रव में परिवर्तित हो जाता है और द्रव को गरम करने पर वह गैसीय (वाष्प) अवस्था में परिवर्तित हो जाता है। इसके विपरीत अभिक्रिया में गैस को ठंडा करने पर वह द्रवित होकर द्रव में परिवर्तित हो जाती है और अधिक ठंडा करने पर द्रव जमकर ठोस में परिवर्तित हो जाता है।

स्थूल या बड़े स्तर पर द्रव्य को मिश्रण या शुद्ध पदार्थ के रूप में वर्गीकृत किया जा सकता है। इन्हें और आगे चित्र 1.2 के अनुसार उप-विभाजित किया जा सकता है।

चित्र 1.2 द्रव्य का वर्गीकरण

आपके आसपास उपस्थित अधिकांश पदार्थ मिश्रण हैं। उदाहरण के लिए– जल में चीनी का विलयन, हवा, चाय आदि सभी मिश्रण होते हैं। किसी मिश्रण में दो या अधिक पदार्थ अथवा घटक किसी भी अनुपात में उपस्थित हो सकते हैं। कोई मिश्रण समांगी या विषमांगी हो सकता है। किसी समांगी मिश्रण में घटक एक-दूसरे में पूर्णतया मिश्रित होते हैं और पूरे मिश्रण का संघटन एक समान होता है। अत: 'जल में चीनी का विलयन' और 'हवा' समांगी मिश्रण के उदाहरण हैं। इसके विपरीत विषमांगी मिश्रण में संघटन पूरे मिश्रण में एक समान नहीं होता। कभी-कभी तो विभिन्न घटकों को अलग-अलग देखा जा सकता है। उदाहरण के लिए चीनी और नमक तथा दाल के दानों और गंदगी (प्राय: छोटे कंकड़) के कणों के मिश्रण विषमांगी मिश्रण हैं। आप अपने दैनिक जीवन में प्रयुक्त मिश्रणों के कई अन्य उदाहरणों के बारे में सोच सकते हैं। यहाँ यह बताना उचित होगा कि किसी मिश्रण के घटकों को हाथ से छानने, क्रिस्टलन, आसवन आदि भौतिक विधियों के उपयोग द्वारा अलग किया जा सकता है।

शुद्ध पदार्थों के अभिलक्षण मिश्रणों से भिन्न होते हैं। उनका संघटन निश्चित होता है, जबकि मिश्रणों में घटक किसी भी अनुपात में उपस्थित हो सकते हैं और उनका संघटन भिन्न हो सकता है। ताँबा, चाँदी, सोना, जल, ग्लूकोस आदि शुद्ध पदार्थों के कुछ उदाहरण हैं।

ग्लूकोस में कार्बन, हाइड्रोजन और ऑक्सीजन एक निश्चित अनुपात में होते हैं। इसमें अन्य शुद्ध पदार्थों की तरह निश्चित संघटन होता है। शुद्ध पदार्थ के संघटकों को सामान्य भौतिक विधियों द्वारा पृथक् नहीं किया जा सकता। शुद्ध पदार्थों को पुन: तत्त्वों तथा यौगिकों में वर्गीकृत किया जा सकता है। किसी तत्त्व में एक ही प्रकार के कण होते हैं। ये कण परमाणु या अणु हो सकते हैं। आप अपनी पिछली कक्षाओं से परमाणुओं और अणुओं से परिचित होंगे, लेकिन आप उनके बारे में एकक-2 में विस्तार से पढ़ेंगे। सोडियम, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन ताँबा, चाँदी, आदि तत्त्वों के कुछ उदाहरण हैं। इन सब में एक ही प्रकार के परमाणु होते हैं, परंतु विभिन्न तत्त्वों के परमाणु एक-दूसरे से भिन्न होते हैं। सोडियम अथवा ताँबे जैसे कुछ तत्त्वों में एकल परमाणु घटक कणों के रूप में उपस्थित होते हैं, जबकि कुछ अन्य तत्त्वों में दो या अधिक परमाणु संयोजित होकर उस तत्त्व के अणु बनाते हैं। अत: हाइड्रोजन, नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन गैसों में इन तत्त्वों के अणु उपस्थित होते हैं, जो क्रमश: इनके दो-दो परमाणुओं के संयोजन से बनते हैं। इसे चित्र 1.3 में दिखाया गया है।

चित्र 1.3 परमाणुओं और अणुओं का निरूपण

जब भिन्न तत्त्वों के दो या दो से अधिक परमाणु संयोजित होते हैं, तब यौगिक का एक अणु प्राप्त होता है। जल, अमोनिया, कार्बन-डाइऑक्साइड, चीनी आदि यौगिकों के कुछ उदाहरण हैं। जल और कार्बन डाइऑक्साइड के अणुओं को चित्र 1.4 में निरूपित किया गया है।

जल का अणु
(H_2O)

कार्बन डाइऑक्साइड का अणु
(CO_2)

चित्र 1.4 *जल और कार्बन डाइऑक्साइड के अणुओं का निरूपण*

आपने चित्र 1.4 में देखा कि जल के एक अणु में दो हाइड्रोजन परमाणु और एक ऑक्सीजन परमाणु उपस्थित होते हैं। इसी प्रकार, कार्बन डाइऑक्साइड के अणु में ऑक्सीजन के दो परमाणु कार्बन के एक परमाणु से संयोजित होते हैं। अत: किसी यौगिक में विभिन्न तत्त्वों के परमाणु एक निश्चित और स्थिर अनुपात में उपस्थित होते हैं। यह अनुपात किसी यौगिक का अभिलाक्षणिक गुण होता है। इसके साथ ही किसी यौगिक के गुणधर्म उसके घटक तत्त्वों के गुणधर्मों से भिन्न होते हैं। उदाहरण के लिए– हाइड्रोजन और ऑक्सीजन गैसें हैं, परंतु उनके संयोजन से बना यौगिक, अर्थात् जल एक द्रव है। यह भी जानना रोचक होगा कि हाइड्रोजन एक तेज (pop) ध्वनि के साथ जलती है और ऑक्सीज़न दहन में सहायक होती है, परंतु जल का उपयोग एक अग्निशामक के रूप में किया जाता है।

इसके अतिरिक्त किसी यौगिक के घटकों को भौतिक विधियों द्वारा सरल पदार्थों में पृथक् नहीं किया जा सकता है। उन्हें पृथक् करने के लिए रासायनिक विधियों का प्रयोग करना पड़ता है।

1.3 द्रव्य के गुणधर्म और उनका मापन

प्रत्येक पदार्थ के विशिष्ट या अभिलाक्षणिक गुणधर्म होते हैं। इन गुणधर्मों को दो वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है– **भौतिक गुणधर्म** और **रासायनिक गुणधर्म**।

भौतिक गुणधर्म वे गुणधर्म होते हैं, जिन्हें पदार्थ की पहचान या संघटन को परिवर्तित किए बिना मापा या देखा जा सकता है। भौतिक गुणधर्मों के कुछ उदाहरण रंग, गंध, गलनांक, क्वथनांक, घनत्व आदि हैं। रासायनिक गुणधर्मों को मापने या देखने के लिए रासायनिक परिवर्तन का होना आवश्यक होता है। विभिन्न पदार्थों की अभिलाक्षणिक अभिक्रियाएँ (जैसे – अम्लता, क्षारता, दाह्यता आदि) **रासायनिक गुणधर्मों** के उदाहरण हैं।

द्रव्य के अनेक गुणधर्म (जैसे – लंबाई, क्षेत्रफल, आयतन आदि) मात्रात्मक प्रकृति के होते हैं। किसी मात्रात्मक प्रेक्षण या मापन को कोई संख्या और उसके बाद वह इकाई लिखकर निरूपित किया जाता है, जिसमें उसे मापा गया है। उदाहरण के लिए– किसी कमरे की लंबाई को 6 m लिखकर बताया जा सकता है, जिसमें 6 एक संख्या है और m मीटर को व्यक्त करता है, जो वह इकाई है, जिसमें लंबाई नापी गई है।

विश्व के विभिन्न भागों में मापन की दो विभिन्न पद्धतियाँ– 'अंग्रेजी पद्धति' (the English System) और 'मीट्रिक पद्धति' (the Metric System) प्रयुक्त की जाती है। मीट्रिक पद्धति, जो फ्रांस में अठारहवीं शताब्दी के उत्तराद्ध में विकसित हुई, अधिक सुविधाजनक थी, क्योंकि वह दशमलव प्रणाली पर आधारित थी। वैज्ञानिकों ने एक सर्वमान्य मानक पद्धति की आवश्यकता अनुभव की। ऐसी एक पद्धति सन् 1960 में प्रस्तुत की गई, जिसकी विस्तृत चर्चा नीचे की जा रही है।

1.3.1 मात्रकों की अंतर्राष्ट्रीय पद्धति (SI)

मात्रकों की अंतर्राष्ट्रीय पद्धति (फ्रांसीसी में Le System International d'Units), जिसे संक्षेप में S.I. (एस.आई.) कहा जाता है, को सन् 1960 में भार और माप के ग्यारहवें सर्व-सम्मेलन (conference Generale des Poios at Measures, CGPM) में स्वीकृत किया गया था। CGPM एक सरकारी संस्था है, जिसका गठन एक रासायनिक समझौते (जिसे **मीटर परिपाटी** कहते हैं और जिसपर सन् 1875 में पेरिस में हस्ताक्षर किए गए) के अंतर्गत किया गया।

SI पद्धति में सात आधार मात्रक हैं। इन्हें तालिका 1. 1 में सूचीबद्ध किया गया है। ये मात्रक सात आधारभूत वैज्ञानिक राशियों से संबंधित हैं। अन्य भौतिक राशि (जैसे – गति, आयतन, घनत्व आदि) इन राशियों से व्युत्पन्न की जा सकती हैं। SI आधार मात्रकों की परिभाषाएँ तालिका 1.2 में दी गई हैं।

SI पद्धति में अपवर्त्यों और अपवर्तकों को व्यक्त करने के लिए पूर्वलग्नों का उपयोग किया जाता है। इन्हें तालिका 1.3 में सूचीबद्ध किया गया है। इनमें से कुछ राशियों का प्रयोग हम इस पुस्तक में करेंगे।

1.3.2 द्रव्यमान और भार

किसी पदार्थ का द्रव्यमान उसमें उपस्थित द्रव्य की मात्रा है, जबकि किसी वस्तु का भार उसपर लगनेवाला गुरुत्व बल है। किसी पदार्थ का द्रव्यमान स्थिर होता है, परंतु उसका भार गुरुत्व में परिवर्तन के कारण एक स्थान से दूसरे स्थान पर अलग-अलग हो सकता है। आपको इन दोनों शब्दों के प्रयोग पर विशेष ध्यान रखना चाहिए।

तालिका 1.1 आधार भौतिक राशियाँ और उनके मात्रक

आधार भौतिक राशि	राशि के लिए प्रतीक	SI मात्रक का नाम	SI मात्रक का प्रतीक
लंबाई	l	मीटर	m
द्रव्यमान	m	किलोग्राम	kg
समय	t	सेकंड	s
विद्युत्धारा	I	ऐम्पीयर	A
ऊष्मागतिक तापक्रम	T	केल्विन	K
पदार्थ की मात्रा	n	मोल	mol
ज्योति-तीव्रता	I_v	केन्डेला	cd

तालिका 1.2 SI आधार मात्रकों की परिभाषाएँ

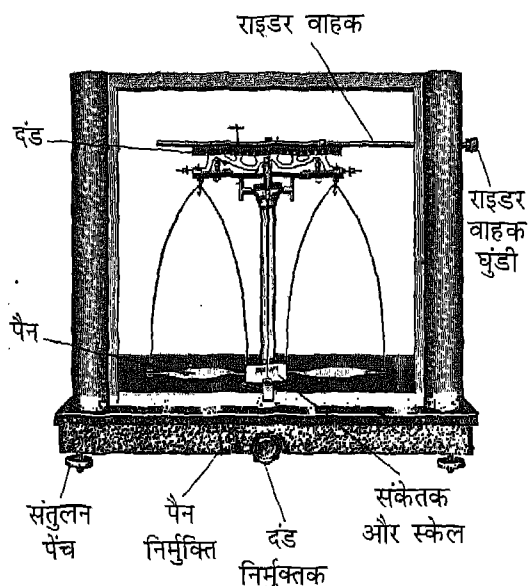
लंबाई का मात्रक	*मीटर*	प्रकाश द्वारा निर्वात् में एक सेकंड के $\frac{1}{299792458}$ समय अंतराल में तय किए गए पथ की लंबाई एक मीटर है।
द्रव्यमान का मात्रक	*किलोग्राम*	'किलोग्राम' द्रव्यमान का मात्रक है। यह अंतर्राष्ट्रीय मानक किलोग्राम द्रव्यमान के बराबर है।
समय का मात्रक	*सेकंड*	एक सेकंड सीजियम – 133 परमाणु की मूल अवस्था के दो अतिसूक्ष्म स्तरों के बीच होने वाले संक्रमण के संगत विकिरण के 91 92 631 770 आवर्तों की अवधि है।
विद्युत्धारा का मात्रक	*ऐम्पियर*	एक ऐम्पियर वह स्थिर विद्युत्धारा है, जो निर्वात् में 1 मीटर दूरी पर स्थित दो अनंत लंबाई वाले समांतर एवं नगण्य अनुप्रस्थ काट वाले चालकों के बीच प्रवाहित होने पर 2×10^{-7} न्यूटन प्रति मीटर लंबाई का बल उत्पन्न करती है।
ऊष्मागतिक तापक्रम का मात्रक	*केल्विन*	केल्विन, ऊष्मागतिक ताप का मात्रक, जल के त्रिक बिंदु के ऊष्मागतिक ताप का $\frac{1}{273.16}$ वाँ भाग होता है।
पदार्थ की मात्रा का मात्रक	*मोल*	1. मोल किसी निकाय में पदार्थ की वह मात्रा है, जिसमें मूल कणों (elementary entities) की संख्या उतनी ही होती है, जितनी 0.012 kg कार्बन –12 में उपस्थित परमाणुओं की संख्या। इसका संकेत मोल (mol) है। 2. जब मोल का प्रयोग किया जाता है, तब मूल कणों को इंगित (specify) करना चाहिए कि ये परमाणु, अणु, आयन, इलेक्ट्रॉन, अथवा अन्य कणों के विशिष्ट समूह हो सकते हैं।
दीप्त-तीव्रता का मात्रक	*केन्डेला*	'केन्डेला' किसी दी गई दिशा में 540×10^{12} हर्ट्ज आवृत्ति वाले स्रोत की ज्योति-तीव्रता है, जो उस दिशा में $\frac{1}{683}$ वाट प्रति स्टिरेडियन की विकिरण-तीव्रता का एकवर्णीय प्रकाश उत्सर्जित करता है।

मापन के राष्ट्रीय मानकों का अनुरक्षण

जैसा ऊपर बताया जा चुका है, मात्रकों का चलन (परिशिष्ट 'क') एवं उनकी परिभाषाएँ समय के साथ-साथ परिवर्तित होती हैं। जब भी नए सिद्धांतों को अपनाकर किसी विशेष मात्रक के मापन की यथार्थता में यथेष्ट वृद्धि की गई, मीटर संधि (सन् 1875 में हस्ताक्षरित) के सदस्य देश उस मात्रक की औपचारिक परिभाषा में परिवर्तन करने के लिए सहमत हो गए। भारत सहित प्रत्येक आधुनिक औद्योगीकृत देश में एक राष्ट्रीय मापन विज्ञान संस्थान (NMI - नेशनल मीट्रोलॉजी इंस्टिट्यूट) है, जो मापन के मानकों की देखभाल करती है। यह जिम्मेदारी नई दिल्ली स्थित राष्ट्रीय भौतिक प्रयोगशाला (NPL नेशनल फिजिकल लैबोरेटरी) को दी गई है। इस प्रयोगशाला में मापन के मात्रकों के आधार तथा व्युत्पन्न मात्रकों को प्राप्त करने के लिए प्रयोग निर्धारित किए जाते हैं और मापन के राष्ट्रीय मानकों की देखभाल की जाती है। निश्चित अवधि के बाद इन मानकों की तुलना विश्व की अन्य राष्ट्रीय मानकों के अंतर्राष्ट्रीय ब्यूरो में प्रतिष्ठित मानकों के साथ की जाती है।

तालिका 1.3 SI पद्धति में प्रयुक्त पूर्वलग्न

गुणक	पूर्वलग्न	संकेत
10^{-24}	योक्टो	y
10^{-21}	जेप्टो	z
10^{-18}	ऐटो	a
10^{-15}	फेम्टो	f
10^{-12}	पिको	p
10^{-9}	नैनो	n
10^{-6}	माइक्रो	μ
10^{-3}	मिली	m
10^{-2}	सेंटी	c
10^{-1}	डेसी	d
10	डेका	da
10^{2}	हेक्टो	h
10^{3}	किलो	k
10^{6}	मेगा	M
10^{9}	गीगा	G
10^{12}	टेरा	T
10^{15}	पेटा	P
10^{18}	एक्सा	E
10^{21}	जेटा	Z
10^{24}	योटा	Y

प्रयोगशाला में किसी पदार्थ के द्रव्यमान के अधिक यथार्थपरक मापन के लिए वैश्लेषिक तुला (चित्र 1.5) का उपयोग किया जाता है।

चित्र 1.5 वैश्लेषिक तुला

जैसा तालिका 1.1 में दिया गया है, द्रव्यमान का SI मात्रक 'किलोग्राम' है, परंतु प्रयोगशाला में इसके छोटे मात्रक 'ग्राम' (1 किलोग्राम = 1000 ग्राम) का प्रयोग किया जाता है, क्योंकि रासायनिक अभिक्रियाओं में रासायनिक पदार्थों की थोड़ी मात्रा का ही उपयोग किया जाता है।

आयतन

आयतन के मात्रक लम्बाई के मात्रक होते हैं। अत: SI पद्धति में आयतन का मात्रक m^3 होता है, परंतु रासायनिक प्रयोगशालाओं में इतने अधिक आयतनों का उपयोग नहीं किया जाता है। अत: आयतन को आम तौर पर cm^3 या dm^3 के मात्रकों में व्यक्त किया जाता है।

द्रवों के आयतन को मापने के लिए प्राय: लिटर (L) मात्रक का उपयोग किया जाता है, जो SI मात्रक नहीं है।

$$1L = 1000\ mL \quad \text{अथवा} \quad 1000\ cm^3 = 1\ dm^3$$

चित्र 1.6 में आप इन संबंधों को आसानी से देख सकते हैं।

प्रयोगशाला में द्रवों या विलयनों के आयतन को मापने के लिए अंशांकित सिलिंडर, ब्यूरेट, पिपेट आदि का उपयोग किया जाता है। आयतनमापी फ्लास्क का उपयोग ज्ञात आयतन का विलयन बनाने के लिए किया जाता है। मापन के इन उपकरणों को चित्र 1.7 में दिखाया गया है।

घनत्व

किसी पदार्थ का घनत्व उसके प्रति इकाई आयतन का द्रव्यमान होता है। अत: घनत्व के SI मात्रक इस प्रकार प्राप्त किए जा सकते हैं –

$$\text{घनत्व का SI मात्रक} = \frac{\text{द्रव्यमान का SI मात्रक}}{\text{आयतन का SI मात्रक}}$$

$$= \frac{kg}{m^3} \text{ या } kg\,m^{-3}$$

यह मात्रक बहुत बड़ा है। रसायनज्ञ प्राय: घनत्व को $g\,cm^{-3}$ में व्यक्त करते हैं, जहाँ द्रव्यमान को ग्राम (g) में और आयतन को cm^3 में व्यक्त किया जाता है।

ताप

ताप को मापने के तीन सामान्य पैमाने हैं – °C (डिग्री सेल्सियस), °F (डिग्री फॉरेनहाइट) और K (केल्विन)। यहाँ K (केल्विन) SI मात्रक है। इन पैमानों पर आधारित तापमापियों को चित्र 1.8 में दिखाया गया है। साधारणतया सेल्सियस पैमाने वाले तापमापियों को 0° से 100° तक अंशांकित किया जाता है, जहाँ ये दोनों ताप क्रमश: जल के हिमांक और क्वथनांक हैं। फॉरेनहाइट पैमाने को 32°F और 212° के मध्य व्यक्त किया जाता है। इन दोनों पैमानों पर ताप एक-दूसरे से निम्नलिखित रूप में संबंधित है–

$$°F = \frac{9}{5}(°C) + 32$$

केल्विन पैमाना सेल्सियस पैमाने से इस प्रकार संबंधित है–

$$K = °C + 273.15$$

यह जानना रुचिकर होगा कि 0°C से कम ताप (अर्थात् ऋणात्मक मान) सेल्सियस पैमाने पर तो संभव है, परंतु केल्विन पैमाने पर ताप का ऋणात्मक मान संभव नहीं है।

1.4 मापन में अनिश्चितता

रसायन के अध्ययन में अनेक बार हमें प्रायोगिक आँकड़ों के साथ साथ सैद्धांतिक गणनाओं पर विचार करना होता है। संख्याओं का सरलता से संचालन करना तथा आँकड़ों को यथा- संभव निश्चितता के साथ यथार्थ प्रस्तुति करने के अर्थपूर्ण तरीके भी हैं। इन्हीं मतों पर नीचे विस्तार से विचार किया जा रहा है।

चित्र 1.6 आयतन को व्यक्त करने के विभिन्न मात्रक

चित्र 1.7 आयतन मापने के विभिन्न उपकरण

चित्र 1.8 ताप के भिन्न-भिन्न पैमानों वाले तापमापी

संदर्भ-मानक

किलोग्राम या मीटर सदृश मापन के मात्रक की परिभाषा निश्चित करने के पश्चात् वैज्ञानिकों ने संदर्भ-मात्रकों की आवश्यकता अनुभव की, ताकि सभी मापन-उपकरणों को मानकीकृत किया जा सके। मीटर-छड़ों, विश्लेषीय तुलाओं आदि उपकरणों को उनके निर्माताओं द्वारा अंशांकित किया गया है, ताकि वे विश्वसनीय मापन दे सकें, परंतु इनमें से प्रत्येक उपकरण को किसी संदर्भ के सापेक्ष मानकीकृत किया गया था। सन् 1889 से द्रव्यमान का मानक किलोग्राम है, जो फ्रान्स के सेव्रेस में प्लेटिनम-इरिडियम (Pt-Ir) सिलिंडर के द्रव्यमान के रूप में परिभाषित किया गया है, जो भार तथा मापन के अंतर्राष्ट्रीय ब्यूरो में एक हवाबंद डिब्बे में रखा हुआ है। इस मानक के लिए Pt-Ir की मिश्रधातु का चयन किया गया, क्योंकि यह रासायनिक अभिक्रिया के प्रति अवरोधी है और अति दीर्घ काल तक इसके द्रव्यमान में कोई परिवर्तन नहीं आएगा।

द्रव्यमान के नए मात्रक के लिए वैज्ञानिकगण प्रयत्नशील हैं। इसके लिए आवोगाद्रो स्थिरांक का यथार्थपरक निर्धारण किया जा रहा है। एक प्रतिदर्श की सुपरिभाषित द्रव्यमान में परमाणुओं की संख्या के यथार्थ मापन पर इस नए मानक पर कार्य केंद्रित है। ऐसी एक पद्धति, जिसमें अतिविशुद्ध सिलिकॉन के क्रिस्टल के परमाणवीय घनत्व को एक्स-रे द्वारा मापा जाता है, की शुद्धता 10^6 में एक अंश है। इसे अभी तक मानक के रूप में स्वीकार नहीं किया गया है। और भी पद्धतियाँ हैं, परंतु इनमें से कोई भी पद्धति अभी Pt - Ir छड़ के विकल्प के रूप में समर्थ नहीं है। ऐसी आशा की जा सकती है कि वर्तमान दशक में कोई समुचित वैकल्पिक मानक विकसित किया जा सकेगा।

आरंभ में 0°C (273.15 K) पर रखी एक Pt-Ir छड़ पर दो निश्चित चिह्नों के मध्य की लंबाई को 'मीटर' परिभाषित किया गया था। सन् 1960 में मीटर की लंबाई को क्रिप्टॉन लेजर (Laser) से उत्सर्जित प्रकाश की तरंग-दैर्ध्य का 1.65076373×10^6 गुना माना गया। यद्यपि यह एक असुविधाजनक संख्या थी, किंतु यह मीटर की पूर्व सहमति लंबाई को सही रूप में दर्शाती है। सन् 1983 में CGPM द्वारा मीटर पुनर्परिभाषित किया गया, जो निर्वात में प्रकाश द्वारा 1/299.792 458 सेकंड में तय की गई दूरी है। लंबाई और द्रव्यमान की भाँति अन्य भौतिक राशियों के लिए भी संदर्भ मानक है।

1.4.1 वैज्ञानिक संकेतन

रसायन विज्ञान परमाणुओं और अणुओं के अध्ययन से संबंधित है, जिनके अत्यंत कम द्रव्यमान होते हैं और अत्यधिक संख्या होती है। अतः किसी रसायनज्ञ को 2g हाइड्रोजन के अणुओं के लिए 662, 200, 000, 000, 000, 000, 000, 000 जैसी बड़ी संख्या या हाइड्रोजन परमाणु के द्रव्यमान के लिए 0.00000000000000000000000166 g जैसी छोटी संख्या के साथ काम करना पड़ सकता है। इसी प्रकार प्लांक नियतांक, प्रकाश का वेग, कणों पर आवेश आदि में भी ऊपर दिए गए परिमाण वाली संख्याएँ होती हैं। एक क्षण के लिए इतनी सारी शून्यों वाली संख्याओं को लिखना और गिनना मज़ेदार लग सकता है, परंतु इन संख्याओं के साथ सरल गणितीय प्रचालन (जैसे – जोड़ना, घटाना, गुणा करना या भाग देना) सचमुच एक चुनौती है। ऊपर दी गईं किन्हीं दो प्रकार की संख्याओं को आप लिखिए और उनपर कोई भी गणितीय प्रचालन कीजिए, ताकि आप सही प्रकार से यह समझ सकें कि संख्याओं के साथ कार्य करना वस्तुतः कितना कठिन है।

इस कठिनाई को इन संख्याओं के लिए वैज्ञानिक, अर्थात् चरघातांकी संकेतन के उपयोग द्वारा हल किया जा सकता है। इस संकेतन में किसी भी संख्या को $N \times 10^n$ के रूप में लिखा जाता है, जिसमें n चरघातांक है। इसका मान धनात्मक या ऋणात्मक और N का मान 1 से 10 के बीच हो सकता है।

अतः वैज्ञानिक संकेतन में 232.508 को 2.32508×10^2 के रूप में लिखा जाता है। ध्यान दीजिए कि ऐसा लिखते समय दशमलव को दो स्थान बाईं ओर ले जाया गया है और वैज्ञानिक संकेतन में वह (2) 10 का चरघातांक है।
इसी प्रकार 0.00016 को 1.6×10^{-4} की तरह लिखा जा सकता है। यहाँ ऐसा करते समय दशमलव को चार स्थान दाईं ओर ले जाया गया है और वैज्ञानिक संकेतन में (–4) चरघातांक है।

वैज्ञानिक संकेतन में व्यक्त संख्याओं पर गणितीय प्रचालन करते समय हमें निम्नलिखित बातों को ध्यान में रखना चाहिए –

गुणा और भाग करना

इन दो कार्यों के लिए चरघातांकी संख्या वाले नियम लागू होते हैं। जैसे –

$$(5.6\times10^5)\times(6.9\times10^8) = (5.6\times6.9)(10^{5+8})$$
$$= (5.6\times6.9)\times10^{13}$$
$$= 38.64\times10^{13}$$
$$= 3.864\times10^{14}$$

और

$$(9.8\times10^{-2})\times(2.5\times10^{-6})=(9.8\times2.5)(10^{-2+(-6)})$$
$$=(9.8\times2.5)(10^{-2-6}) = 24.50\times10^{-8}$$
$$= 2.450\times10^{-7}$$

तथा

$$\frac{2.7\times10^{-3}}{5.5\times10^{4}}=(2.7\div5.5)(10^{-3-4}) = 0.4909\times10^{-7}$$
$$= 4.909\times10^{-8}$$

योग करना और घटाना

इन दो कार्यों के लिए पहले संख्याओं को इस प्रकार लिखना पड़ता है कि उनके चरघातांक समान हों। उसके बाद संख्याओं को जोड़ा या घटाया जा सकता है।

अत: 6.65×10^4 और 8.95×10^3 का योग करने के लिए पहले उनका चरघातांक समान करके इस प्रकार लिखा जाता है–

$6.65\times10^4 + 0.895\times10^4$

इसके बाद संख्याओं को इस प्रकार जोड़ा जा सकता है–

$(6.65 + 0.895)\times10^4 = 7.545\times10^4$

इसी प्रकार दो संख्याओं को यों घटाया जा सकता है–

$2.5\times10^{-2} - 4.8\times10^{-3}$

$= (2.5\times10^{-2}) - (0.48\times10^{-2})$

$= (2.5 - 0.48)\times10^{-2} = 2.02\times10^{-2}$

1.4.2 सार्थक अंक

प्रत्येक प्रायोगिक मापन में कुछ न कुछ अनिश्चितता अवश्य होती है, परंतु परिणाम सदैव परिशुद्ध और यथार्थपरक होने चाहिए। जब भी हम मापन की बात करते हैं, तब परिशुद्धता और यथार्थ को भी ध्यान में रखा जाता है।

परिशुद्धता किसी भी राशि के विभिन्न मापनों के सामीप्य को व्यक्त करती है। परंतु **यथार्थपरकता** किसी विशिष्ट प्रायोगिक मान के वास्तविक मान से मेल रखने को व्यक्त करती है। उदाहरण के लिए– यदि किसी परिणाम का सही मान 2.00 g है और एक विद्यार्थी 'क' दो मापन करता है, उसे 1.95 g और 1.93 g परिणाम प्राप्त होते हैं। एक-दूसरे के बहुत पास होने के कारण ये मान परिशुद्ध हैं, परंतु यथार्थपरक नहीं हैं। दूसरा विद्यार्थी 'ख' इन्हीं दो मापनों के लिए 1.94 g और 2.05 g परिणाम प्राप्त करता है। ये दोनों परिणाम न तो परिशुद्ध हैं और न ही यथार्थपरक। तीसरे विद्यार्थी 'ग' को इन मापनों के लिए 2.01 g और 1.99 g परिणाम प्राप्त होते हैं। ये मान परिशुद्ध भी हैं और यथार्थपरक भी। इसे तालिका 1.4 में दिखाए गए रूप से और आसानी से समझा जा सकता है।

तालिका 1.4 आँकड़ों की परिशुद्धता और यथार्थता का निरूपण

मापन/g			
	1	2	औसत (g)
छात्र क	1.95	1.93	1.940
छात्र ख	1.94	2.05	1.995
छात्र ग	2.01	1.99	2.000

प्रायोगिक या परिकलित मानों में अनिश्चितता को सार्थक अंकों की संख्या द्वारा व्यक्त किया जाता है। **सार्थक अंक** वे अर्थपूर्ण अंक होते हैं, जो निश्चित रूप से ज्ञात हों। अनिश्चितता को व्यक्त करने के लिए पहले निश्चित अंक लिखे जाते हैं और अनिश्चितता अंक को अंतिम अंक के रूप में लिखा जाता है, अर्थात् यदि हम किसी परिणाम को 11.2 mL के रूप में लिखें, तो हम यह समझते हैं कि 11 निश्चित और 2 अनिश्चित है तथा अंतिम अंक में ±1 की अनिश्चितता होगी। यदि कुछ और न बताया गया हो, तो अंतिम अंक में सदैव ±1 की अनिश्चितता निहित मानी जाती है।

सार्थक अंकों को निर्धारित करने के कुछ नियम हैं। जो, यहाँ दिए जा रहे हैं –

(1) सभी गैर-शून्य अंक सार्थक होते हैं। उदाहरण के लिए– 285 cm में तीन सार्थक अंक और 0.25 mL में दो सार्थक अंक हैं।

(2) प्रथम गैर-शून्य अंक से पहले आने वाले शून्य सार्थक नहीं होते। ऐसे शून्य केवल दशमलव की स्थिति को बताते हैं। अत : 0.03 में केवल एक सार्थक अंक और 0.0052 में दो सार्थक अंक हैं।

(3) दो गैर-शून्य अंकों के मध्य स्थित शून्य सार्थक होते हैं। अत: 2.005 में चार सार्थक अंक हैं।

(4) किसी अंक की दाईं ओर या अंत में आने वाले शून्य सार्थक होते हैं, परंतु उनके लिए शर्त यह है कि वे दशमलव की दाईं ओर स्थित हों। उदाहरण के लिए 0.200 में तीन सार्थक अंक हैं, परंतु यदि ऐसा न हो, तो शून्य सार्थक नहीं होते। उदाहरण के लिए 100 में केवल एक सार्थक अंक है।

(5) बिल्कुल यथार्थपरक संख्याओं में सार्थक अंकों की संख्या अनंत होती है। उदाहरण के लिए 2 गेंदों या 20 अंडों में सार्थक की संख्या अनंत है, क्योंकि ये दोनों ही यथार्थपरक संख्याएँ हैं और इन्हें दशमलव लिखकर उसके बाद अनंत शून्य लिखकर व्यक्त किया जा सकता है, जैसे– 2 = 2.000000 या 20 = 20.000000 जब संख्याओं

को वैज्ञानिक संकेतन में लिखा जाता है, तब 1 से 10 के बीच वाले अंक सार्थक होते हैं। अतः 4.01×10^2 में तीन और 8.256×10^{-3} में चार सार्थक अंक हैं।

सार्थक अंकों को जोड़ना और घटाना

जोड़ने या घटाने के बाद प्राप्त परिणाम में दशमलव की दाईं ओर जोड़ने या घटाने वाली किसी भी संख्या से अधिक अंक नहीं होने चाहिए। जैसे –

$$\begin{array}{r} 12.11 \\ 18.0 \\ 1.012 \\ \hline 31.122 \\ \hline \end{array}$$

ऊपर दिए गए उदाहरण में 18.0 में दशमलव के बाद केवल एक अंक है, अतः परिणाम भी दशमलव के बाद एक ही अंक तक, अर्थात् 31.1 के रूप में ही व्यक्त करना चाहिए।

सार्थक अंकों को गुणा या भाग करना

उन प्रचालनों के परिणाम में सार्थक अंकों की संख्या उतनी ही होनी चाहिए, जितनी न्यूनतम सार्थक अंक वाली संख्या में होती है। जैसे –

$2.5 \times 1.25 = 3.125$

चूँकि 2.5 में केवल दो सार्थक अंक हैं, इसलिए परिणाम में भी दो सार्थक अंक (3.1) होने चाहिए।

जैसा उपरोक्त गणितीय प्रक्रिया में किया गया है, परिणाम को आवश्यक सार्थक अंकों तक व्यक्त करने के लिए संख्याओं के निकटतम (rounding off) में निम्नलिखित बातों का ध्यान रखना चाहिए –

1. यदि सबसे दाईं ओर वाला अंक (जिसे हटाना हो) 5 से अधिक हो, तो उससे पहले वाले अंक का मान एक अधिक कर दिया जाता है। जैसे – यदि 1.386 में 6 को हटाना हो, तो हम निकटतम के पश्चात् 1.39 लिखेंगे।
2. यदि सबसे दाईं ओर का हटाया जाने वाला अंक 5 से कम हो, तो उससे पहले वाले अंक को बदला नहीं जाएगा। जैसे– 4.334 में यदि अंतिम 4 को हटाना हो, तो परिणाम को 4.33 के रूप में लिखा जाएगा।
3. यदि सबसे दाईं ओर का हटाया जाने वाला अंक 5 हो, तो उससे पहला अंक सम होने की स्थिति में बदला नहीं जाएगा, परंतु विषम होने पर एक बढ़ा दिया जाता है। जैसे– यदि 6.35 को 5 हटाकर निकटतम करना हो, तो हमें 3 को बढ़ाकर 4 करना होगा और इस प्रकार परिणाम 6.4 व्यक्त किया जाएगा, परंतु यदि 6.25 का निकटतम करना हो, तो इसे 6.2 लिखा जाएगा।

1.4.3 विमीय विश्लेषण

परिकलन करते समय कभी-कभी हमें मात्रकों को एक पद्धति से दूसरी पद्धति में रूपांतरित करना पड़ता है। ऐसा करने के लिए गुणक लेबल विधि (factor label method), इकाई गुणक विधि (unit factor method) या विमीय विश्लेषण (dimensional analysis) का उपयोग किया जाता है।

उदाहरण 1

धातु का एक टुकड़ा 3 इंच (inch) लंबा है। cm में इसकी लंबाई क्या होगी?

हल

हम जानते हैं कि 1 inch = 2.54 cm

इस समीकरण के आधार पर हम लिख सकते हैं कि

$$\frac{1\,\text{inch}}{2.54\,\text{cm}} = 1 = \frac{2.54\,\text{cm}}{1\,\text{inch}}$$

अतः $\frac{1\,\text{inch}}{2.54\,\text{cm}}$ और $\frac{2.54\,\text{cm}}{1\,\text{inch}}$ दोनों 1 के बराबर हैं। इन दोनों को **इकाई गुणक** कहते हैं। यदि किसी संख्या का गुण इन इकाई गुणकों (अर्थात् 1) से किया जाए, तो वह परिवर्तित नहीं होगी। मान लीजिए कि ऊपर दिए गए 3 का गुणा इकाई गुणक से किया जाता है। अतः

$$3\text{ in} = 3\text{ in} \times \frac{2.54\,\text{cm}}{1\,\text{inch}} = 3 \times 2.54\,\text{cm} = 7.62\,\text{cm}$$

यहाँ उस इकाई गुणक से गुणा किया जाता है (ऊपर $\frac{2.54\,\text{cm}}{1\,\text{in}}$ से), जिससे वांछित मात्रक प्राप्त हो जाएँ, अर्थात् गुणक के अंश में वह मात्रक होना चाहिए, जो परिणाम में प्राप्त हो।

ऊपर दिए गए उदाहरण में आप देख सकते हैं कि मात्रकों के साथ भी संख्याओं की तरह काम किया जा सकता है। उन्हें काटा जा सकता है और भाग, गुणा, वर्ग आदि किया जा सकता है। आइए, कुछ और उदाहरण देखें।

उदाहरण 2

एक जग में 2L दूध है। दूध का आयतन m^3 में परिकलित कीजिए।

हल

हम जानते हैं कि $1\text{L} = 1000\text{ cm}^3$

और $1\,m = 100\,cm$

जिससे $\frac{1\,m}{100\,cm} = 1 = \frac{100\,cm}{1\,m}$ प्राप्त होता है।

इन इकाई गुणकों से m^3 प्राप्त करने के लिए पहले इकाई गुणक का घन लेना पड़ता है।

$$\left(\frac{1\,m}{100\,cm}\right)^3 \Rightarrow \frac{1\,m^3}{10^6\,cm^3} = (1)^3 = 1$$

अब $2L = 2 \times 1000\,cm^3$

इसे इकाई गुणक से गुणा करने पर हम पाते हैं

$$2 \times 1000\,cm^3 \times \frac{1\,m^3}{10^6\,cm^3} = \frac{2\,m^3}{10^3} = 2 \times 10^{-3}\,m^3$$

उदाहरण 3

2 दिनों में कितने सेकंड (s) होते हैं?

हल

हम जानते हैं कि 1 दिन (day) = 24 घंटे (h)

या $\frac{1\,day}{24\,h} = 1 = \frac{24\,h}{1\,day}$ और $1h = 60\,min$

या $\frac{1h}{60\,min} = 1 = \frac{60\,min}{1h}$

अत: दो दिनों को सेकंड में परिवर्तित करने के लिए

2 दिन ------- = ------- s

इकाई गुणकों को एक ही चरण में श्रेणीबद्ध रूप से इस प्रकार गुणा किया जा सकता है–

$$2day \times \frac{24\,h}{1\,day} \times \frac{60\,min}{1\,h} \times \frac{60\,s}{1\,min}$$

$$= 2 \times 24 \times 60 \times 60\,s = 172800\,s$$

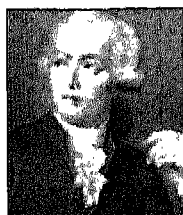
1.5 रासायनिक संयोजन के नियम

तत्त्वों के संयोजन से यौगिकों का बनाना निम्नलिखित पाँच मूल नियमों के अंतर्गत होता है–

1.5.1 द्रव्यमान-संरक्षण का नियम

इस नियम के अनुसार द्रव्य न तो बनाया जा सकता है, और न ही नष्ट किया जा सकता है।

आंतोएन लावूसिए (1743-1794)

इस नियम को आंतोएन लावूसिए ने सन् 1789 में दिया था। उन्होंने दहन अभिक्रियाओं का प्रायोगिक अध्ययन ध्यान- पूर्वक किया और फिर ऊपर दिए गए निष्कर्ष पर पहुँचे। रसायन विज्ञान की बाद की कई संकल्पनाएँ इसी पर आधारित हैं। वास्तव में अभिकर्मकों और उत्पादों के द्रव्यमानों के यथार्थपरक मापनों और लावूसिए द्वारा प्रयोगों को ध्यानपूर्वक करने के कारण ऐसा संभव हुआ।

1.5.2 स्थिर अनुपात का नियम

यह नियम फ्रान्सीसी रसायनज्ञ जोसेफ प्राउस्ट ने दिया था। उनके अनुसार, **किसी यौगिक में तत्त्वों के द्रव्यमानों का अनुपात सदैव समान होता है।**

जोसेफ प्राउस्ट (1754-1826)

प्राउस्ट ने क्यूप्रिक कार्बोनेट के दो नमूनों के साथ प्रयोग किया, जिनमें से एक प्राकृतिक और दूसरा संश्लेषित था। उन्होंने पाया कि इन दोनों नमूनों में तत्त्वों का संघटन समान था, जैसा नीचे दिया गया है।

नमूना	**ताँबे का प्रतिशत**	**ऑक्सीजन का प्रतिशत**	**कार्बन का प्रतिशत**
प्राकृतिक	51.35	9.74	38.91
संश्लेषित	51.35	9.74	38.91

अत: स्रोत पर निर्भर न करते हुए किसी यौगिक में तत्त्व समान अनुपात में पाए जाते हैं। इस नियम को कई प्रयोगों द्वारा सत्यापित किया जा चुका है। इसे कभी-कभी '**निश्चित संघटन का नियम**' भी कहा जाता है।

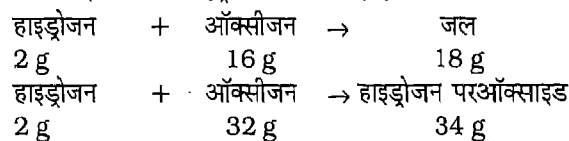
1.5.3 गुणित अनुपात का नियम

यह नियम डाल्टन द्वारा सन् 1803 में दिया गया। इस नियम के अनुसार, **यदि दो तत्त्व संयोजित होकर एक से अधिक यौगिक बनाते हैं, तो एक तत्त्व के साथ दूसरे तत्त्व के संयुक्त होने वाले द्रव्यमान छोटे पूर्णांकों के अनुपात में होते हैं।**

जोसेफ लुइस गै-लुसैक

उदाहरण के लिए – हाइड्रोजन ऑक्सीजन के साथ संयुक्त होकर दो यौगिक (जल और हाइड्रोजन परऑक्साइड) बनाती है।

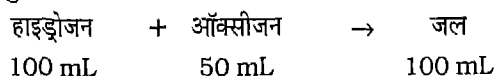
हाइड्रोजन + ऑक्सीजन → जल
2 g　　16 g　　18 g

हाइड्रोजन + ऑक्सीजन → हाइड्रोजन परऑक्साइड
2 g　　32 g　　34 g

यहाँ ऑक्सीजन के द्रव्यमान (अर्थात् 16 g और 32 g), जो हाइड्रोजन के निश्चित द्रव्यमान (2g) के साथ संयुक्त होते हैं, एक सरल अनुपात 16:32 या 1:2 में होते हैं।

1.5.4 गै-लुसैक का गैसीय आयतनों का नियम

यह नियम गै-लुसैक द्वारा सन् 1808 में दिया गया। उन्होंने पाया कि जब रासायनिक अभिक्रियाओं में गैसें संयुक्त होती हैं या बनती हैं, तो उनके आयतन सरल अनुपात में होते हैं, बशर्ते सभी गैसें समान ताप और दाब पर हों।

अतः हाइड्रोजन के 100 mL ऑक्सीजन के 50 mL के साथ संयुक्त होकर 100 mL जल-वाष्प देते हैं।

हाइड्रोजन	+ ऑक्सीजन	→	जल
100 mL	50 mL		100 mL

अतः हाइड्रोजन और ऑक्सीजन के आयतन (जो आपस में संयुक्त, अर्थात् 100 mL और 50 mL होते हैं) आपस में सरल अनुपात 2:1 में होते हैं।

गै-लुसैक के आयतन संबंधों के पूर्णांक अनुपातों की खोज वास्तव में आयतन के संदर्भ में 'स्थिर अनुपात का नियम' है। पहले बताया गया स्थिर अनुपात का नियम द्रव्यमान के संदर्भ में है। गै-लुसैक के कार्य की परिपर्ण सन् 1811 में आवोगाद्रो के द्वारा की गई।

1.5.5 आवोगाद्रो का नियम

सन् 1811 में आवोगाद्रो ने प्रस्तावित किया कि समान ताप और दाब पर गैसों के समान आयतनों में अणुओं की संख्या समान होनी चाहिए। आवोगाद्रो ने परमाणुओं और अणुओं के बीच अंतर की व्याख्या की, जो आज आसानी से समझ में आती है। यदि हम हाइड्रोजन और ऑक्सीजन की जल बनाने की अभिक्रिया को दुबारा देखें, तो यह कह सकते हैं कि हाइड्रोजन के दो आयतन और ऑक्सीजन का एक आयतन आपस में संयुक्त होकर जल के दो आयतन देते हैं और ऑक्सीजन लेशमात्र भी नहीं बचती है।

आवोगाद्रो
(1776-1856)

चित्र 1.9 में ध्यान दीजिए कि प्रत्येक डिब्बे में अणुओं की संख्या समान है। वास्तव में आवोगाद्रो ने इन परिणामों की व्याख्या अणुओं को बहुपरमाणुक मानकर की।

यदि हाइड्रोजन और ऑक्सीजन को द्वि-परमाणुक माना जाता जैसा अभी है, तो ऊपर दिए गए परिणामों को समझना काफी आसान है। परंतु उस समय डाल्टन और कई अन्य लोगों का यह मत था कि एक जैसे परमाणु आपस में संयुक्त नहीं हो सकते और हाइड्रोजन या ऑक्सीजन के दो परमाणुओं वाले अणु उपस्थित नहीं हो सकते। आवोगाद्रो का प्रस्ताव फ्रांसीसी में (Journal de Physidue में) प्रकाशित हुआ। सही होने के बाद भी इस मत को बहुत बढ़ावा नहीं मिला।

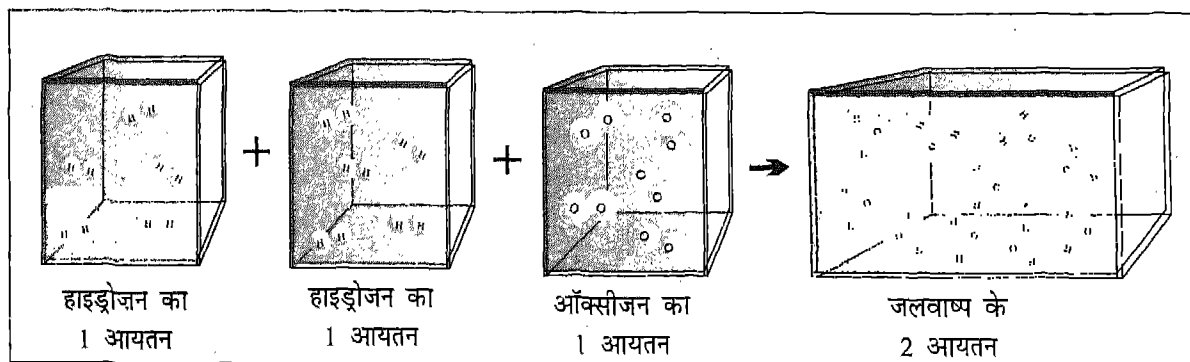
लगभग 50 वर्षों के बाद (सन् 1860 में) जर्मनी (कार्ल्सरूह) में रसायन विज्ञान पर प्रथम अंतर्राष्ट्रीय सम्मेलन आहूत हुआ, ताकि कई मतों को सुलझाया जा सके। उसमें स्तेनिस्लाओ केनिज़ारो ने रसायन-दर्शन पर विचार प्रस्तुत करते समय आवोगाद्रो के कार्य के महत्त्व पर बल दिया।

1.6 डाल्टन का परमाणु सिद्धांत

हालाँकि द्रव्य के छोटे अविभाज्य कणों, जिन्हें एटोमोस (atomos) अर्थात् 'अविभाज्य' कहा जाता था, द्वारा बने होने के विचार की उत्पत्ति ग्रीक दर्शनशास्त्री डिमेक्रिट्स (460-370 BC) के समय हुई, परंतु कई प्रायोगिक अध्ययनों (जिन्होंने उपरोक्त नियमों को जन्म दिया) के फलस्वरूप इस पर फिर से विचार किया जाने लगा।

जॉन डाल्टन
(1776-1884)

सन् 1808 में डाल्टन ने रसायन-दर्शनशास्त्र की एक नई पद्धति (A New System of Chemical Philosophy) प्रकाशित की, जिसमें उन्होंने निम्नलिखित तथा प्रस्तावित किए-

चित्र 1.9 हाइड्रोजन के दो आयतन ऑक्सीजन के एक आयतन के साथ अभिक्रिया करके जल के दो आयतन बनाते हैं

(क) द्रव्य अविभाज्य परमाणुओं से बना है।

(ख) किसी दिए हुए तत्त्व के सभी परमाणुओं के एक समान द्रव्यमान सहित एक समान गुणधर्म होते हैं। विभिन्न तत्त्वों के परमाणु द्रव्यमान में भिन्न होते हैं।

(ग) एक से अधिक तत्त्वों के परमाणुओं के निश्चित अनुपात में संयोजन से यौगिक बनते हैं।

(घ) रासायनिक अभिक्रियाओं में परमाणु पुनर्व्यवस्थित होते हैं। रासायनिक अभिक्रियाओं में न तो उन्हें बनाया जा सकता है, न नष्ट किया जा सकता है।

डाल्टन के इस सिद्धांत से रासायनिक संयोजन के नियमों की व्याख्या की जा सकी।

1.7 परमाणु द्रव्यमान और आण्विक द्रव्यमान

परमाणुओं और अणुओं से परिचित होने के पश्चात् अब यह समझना उचित होगा कि परमाणु द्रव्यमान और आण्विक द्रव्यमान से हम क्या समझते हैं।

1.7.1 परमाणु द्रव्यमान

परमाणु द्रव्यमान, अर्थात् किसी परमाणु का द्रव्यमान वास्तव में बहुत कम होता है, क्योंकि परमाणु अत्यंत छोटे होते हैं। आज सही-सही परमाणु द्रव्यमान ज्ञात करने की बेहतर तकनीकें (जैसे– द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति) हमारे पास उपलब्ध हैं। परंतु जैसा पहले बताया गया है, उन्नीसवीं शताब्दी में वैज्ञानिक एक परमाणु का द्रव्यमान दूसरे के सापेक्ष प्रायोगिक रूप से निर्धारित कर सकते थे। हाइड्रोजन परमाणु को सबसे हल्का होने के कारण स्वेच्छ रूप से 1 द्रव्यमान (बिना किसी मात्रक के) दिया गया और बाकी सभी तत्त्वों के परमाणुओं के द्रव्यमान उसके सापेक्ष दिए गए, परंतु परमाणु द्रव्यमानों की वर्तमान पद्धति कार्बन-12 मानक पर आधारित है। इसे सन् 1961 में स्वीकृत किया गया। यहाँ कार्बन-12 का एक समस्थानिक है, जिसे ^{12}C को 12 परमाणु-द्रव्यमान मात्रक (atomic mass unit-amu) द्रव्यमान दिया गया है। बाकी सभी तत्त्वों के परमाणुओं के द्रव्यमान इसे मानक मानकर इसके सापेक्ष दिए जाते हैं। एक परमाणु द्रव्यमान मात्रक को एक कार्बन-12 परमाणु के द्रव्यमान के $\frac{1}{12}$ वें भाग के रूप में परिभाषित किया जाता है। और $1\ amu = 1.66056 \times 10^{-24} g$

हाइड्रोजन के एक परमाणु का द्रव्यमान

$$= 1.6736 \times 10^{-24} g$$

अत: amu के पदों में हाइड्रोजन परमाणु का द्रव्यमान

$$= \frac{1.6736 \times 10^{-24} g}{1.66056 \times 10^{-24} g}$$

$$= 1.0078\ u$$

$$= 1.0080\ u$$

इसी प्रकार, ऑक्सीजन -16(^{16}O) परमाणु का द्रव्यमान 15.995 amu होगा।

आजकल amu के स्थान पर u का प्रयोग किया जाता है, जिसे 'एकीकृत द्रव्यमान' (unified mass) कहा जाता है।

जब हम गणनाओं के लिए परमाणु द्रव्यमानों का प्रयोग करते हैं, तो वास्तव में हम औसत परमाणु द्रव्यमानों का उपयोग करते हैं, जिनका वर्णन नीचे किया जा रहा है।

1.7.2 औसत परमाणु द्रव्यमान

प्रकृति में अनेक तत्त्व एक से अधिक समस्थानिकों के रूप में पाए जाते हैं। जब हम इन समस्थानिकों की उपस्थिति और उनकी आपेक्षिक बाहुल्यता (प्रतिशत-उपलब्धता) को ध्यान में रखते हैं, तो किसी तत्त्व का औसत परमाणु द्रव्यमान परिकलित किया जा सकता है। उदाहरण के लिए कार्बन के तीन समस्थानिक होते हैं, जिनकी आपेक्षिक बाहुल्यताएँ और द्रव्यमान इस सारणी में उनके सामने दर्शाए गए हैं –

समस्थानिक	आपेक्षिक बाहुल्यत (%)	परमाणु द्रव्यमान (u)
^{12}C	98.892	12
^{13}C	1.108	13.00335
^{14}C	2×10^{-10}	14.00317

ऊपर दिए गए आँकड़ों से कार्बन का औसत परमाणु द्रव्यमान इस प्रकार प्राप्त होगा–

औसत परमाणु द्रव्यमान

$$= (0.98892)(12\ u) + (0.01108) \times (13.00335\ u) + (2 \times 10^{-10})(14.003.17\ u) = 12.011\ u$$

इसी प्रकार, अन्य तत्त्वों के लिए भी औसत परमाणु द्रव्यमान परिकलित किए जा सकते हैं। तत्त्वों की आवर्त सारणी में विभिन्न तत्त्वों के लिए दिए गए परमाणु द्रव्यमान उन तत्त्वों के औसत परमाणु द्रव्यमान होते हैं।

1.7.3 आण्विक द्रव्यमान

किसी अणु का आण्विक द्रव्यमान उसमें उपस्थित विभिन्न तत्त्वों के परमाणु द्रव्यमानों का योग होता है। इसे प्रत्येक तत्त्व के परमाणु द्रव्यमान और उपस्थित परमाणुओं की संख्या के

गुणनफलों के योग द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। उदाहरण के लिए – मेथैन (जिसमें एक कार्बन परमाणु और चार हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित होते हैं) का आण्विक द्रव्यमान इस प्रकार प्राप्त किया जा सकता है–

मेथैन (CH_4) का आण्विक द्रव्यमान

$= (12.011 u) + 4 (1.008 u) = 16.043 u$

इसी प्रकार, जल (H_2O) का आण्विक द्रव्यमान =

2 × हाइड्रोजन का परमाणु द्रव्यमान + 1 × ऑक्सीजन का परमाणु द्रव्यमान

$= 2 (1.008 u) + 16 u = 18.02 u$

उदाहरण 1.1

ग्लूकोस ($C_6H_{12}O_6$) अणु का आण्विक द्रव्यमान परिकलित कीजिए।

हल

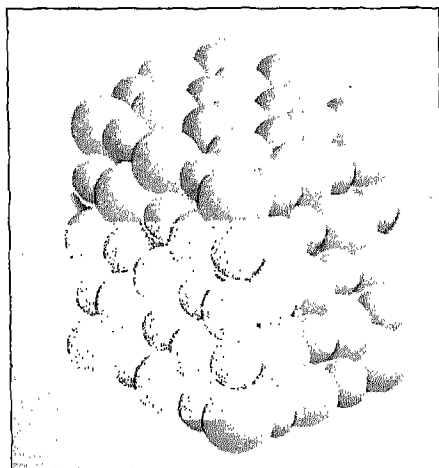
ग्लूकोस ($C_6H_{12}O_6$) का आण्विक द्रव्यमान =

$6 (12.011 u) + 12 (1.008 u) + 6 (16.00 u)$

$= (72.066 u) + 12.096 u) + (96.00 u)$

$= 180.162 u$

1.7.4 सूत्र-द्रव्यमान

कुछ पदार्थों (जैसे – सोडियम क्लोराइड) में उनकी घटक इकाइयों के रूप में विविक्त अणु उपस्थित नहीं होते। ऐसे यौगिकों में धनात्मक (सोडियम) और ऋणात्मक (क्लोराइड)

चित्र 1.10 सोडियम क्लोराइड में Na^+ और Cl^- आयनों की व्यवस्था

कण त्रिविमीय संरचना चित्र 1.10 के अनुसार व्यवस्थित रहते हैं।

इस प्रकार, सूत्र (जैसे – NaCl) का प्रयोग सूत्र-द्रव्यमान परिकलित करने के लिए किया जाता है, न कि आण्विक द्रव्यमान के परिकलन के लिए, क्योंकि ठोस अवस्था में सोडियम क्लोराइड में अणु उपस्थित ही नहीं होते। अतः सोडियम क्लोराइड का सूत्र द्रव्यमान =

सोडियम का परमाणु द्रव्यमान + क्लोरीन का परमाणु द्रव्यमान

$= 23.0 u + 35.5 u = 58.5 u$

1.8 मोल-संकल्पना और मोलर द्रव्यमान

परमाणु और अणु आकार में अत्यंत छोटे होते हैं, परंतु किसी पदार्थ की बहुत कम मात्रा में भी उनकी संख्या बहुत अधिक होती है। इतनी बड़ी संख्याओं के साथ काम करने के लिए इतने ही परिमाण के एक मात्रक की आवश्यकता होती है।

जिस प्रकार हम 12 वस्तुओं के लिए 'एक दर्जन', 20 वस्तुओं के लिए 'एक स्कोर' (Score, समंक) और 144 वस्तुओं के लिए 'एक ग्रोस' (gross) का प्रयोग करते हैं, उसी प्रकार अतिसूक्ष्म स्तर पर कणों (जैसे- परमाणुओं, अणुओं, कणों, इलेक्ट्रॉनों आदि) को गिनने के लिए मोल की धारणा का उपयोग किया जाता है।

SI मात्रकों में मोल (संकेत– mol) को किसी पदार्थ की मात्रा व्यक्त करने के लिए सात आधार राशियों में सम्मिलित किया गया था।

किसी पदार्थ का एक मोल उसकी वह मात्रा है, जिसमें उतने ही कण उपस्थित होते हैं, जितने कार्बन-12 समस्थानिक के ठीक 12g (या 0.012 kg) में परमाणुओं की संख्या होती है। यहाँ यह ध्यान देने की बात है कि किसी पदार्थ के एक मोल में कणों की संख्या सदैव समान होगी, भले ही वह कोई भी पदार्थ हो। इस संख्या के सही निर्धारण के लिए कार्बन –12 परमाणु का द्रव्यमान, द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापी द्वारा ज्ञात किया गया, जिसका मान 1.992648×10^{-23}g प्राप्त हुआ। कार्बन के 1 मोल का द्रव्यमान 12 g होता है, अतः कार्बन के 1 मोल में परमाणुओं की संख्या इस प्रकार होगी –

$$\frac{12 g / mol\,^{12}C}{1.992648 \times 10^{-23} g / ^{12}C} \text{ परमाणु}$$

$$= 6.0221367 \times 10^{23} \text{ परमाणु प्रति मोल}$$

1 मोल में कणों की संख्या इतनी महत्त्वपूर्ण है कि इसे एक अलग नाम और संकेत दिया गया, जिसे (आमीदियो आवोगाद्रो

के सम्मान में) 'आवोगाद्रो संख्या' कहते हैं और N_A से व्यक्त करते हैं।

इस संख्या के बड़े परिमाण को अनुभव करने के लिए इसे दस की घात का उपयोग किए बिना आने वाले सभी शून्यों के साथ इस प्रकार लिखें –

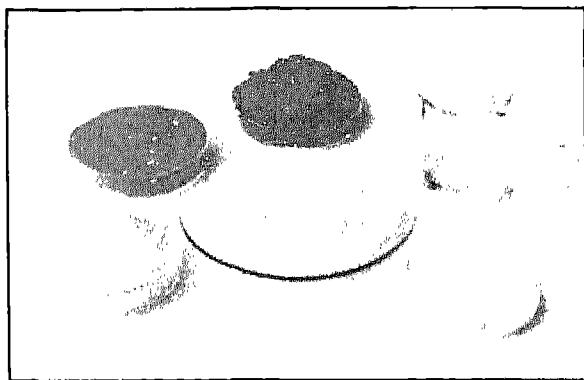
6 022 136 700 00 00 00 00 00 00 00 00

अत: किसी पदार्थ के 1 मोल में दी गई पूर्वोक्त संख्या के बराबर कण (परमाणु, अणु या कोई अन्य कण) होंगे। अत: हम यह कह सकते हैं कि

1 मोल हाइड्रोजन परमाणु = 6.022×10^{23} हाइड्रोजन परमाणु

1 मोल जल-अणु = 6.022×10^{23} जल-अणु

1 मोल सोडियम क्लोराइड = सोडियम क्लोराइड की 6.022×10^{23} सूत्र इकाइयाँ

चित्र 1.11 में विभिन्न पदार्थों के 1 मोल को दर्शाया गया है।

चित्र 1.11 विभिन्न पदार्थों का एक मोल

मोल को परिभाषित करने के बाद किसी पदार्थ या उसके घटकों के एक मोल के द्रव्यमान को आसानी से ज्ञात किया जा सकता है। **किसी पदार्थ के एक मोल के ग्राम में व्यक्त द्रव्यमान को उसका 'मोलर द्रव्यमान' कहते हैं।**

ग्राम में व्यक्त मोलर द्रव्यमान संख्यात्मक रूप से परमाणु द्रव्यमान / आण्विक द्रव्यमान / सूत्र द्रव्यमान के बराबर होता है।

अत: जल का मोलर द्रव्यमान = 18.02 g

सोडियम क्लोराइड का मोलर द्रव्यमान = 58.5 g

1.9 प्रतिशत-संघटन

अभी तक हम किसी नमूने में उपस्थित कणों की संख्या के बारे में चर्चा कर रहे थे, परंतु कई बार किसी यौगिक में किसी विशेष तत्त्व के प्रतिशत की जानकारी की आवश्यकता होती है। मान लीजिए कि आपको कोई अज्ञात या नया यौगिक दिया गया है। आप पहले यह प्रश्न पूछेंगे कि इसका सूत्र क्या है या इसके घटक कौन-कौन से हैं और वे किस अनुपात में उपस्थित हैं? ज्ञात यौगिकों के लिए भी इस जानकारी से यह पता लगाने में सहायता मिलती है कि क्या दिए गए नमूने में तत्त्वों का वही प्रतिशत है, जो शुद्ध नमूने में होना चाहिए। दूसरे शब्दों में– इन आँकड़ों के विश्लेषण से यह जानने में सहायता मिलती है कि दिया गया नमूना शुद्ध है या नहीं।

आइए, जल (H_2O) का उदाहरण लेकर इसे समझें। चूँकि जल में हाइड्रोजन और ऑक्सीजन उपस्थित होती हैं, अत: इन तत्त्वों का प्रतिशत-संघटन इस प्रकार परिकलित किया जा सकता है–

किसी तत्त्व का द्रव्यमान प्रतिशत

$$= \frac{\text{यौगिक में उस तत्त्व का द्रव्यमान} \times 100}{\text{यौगिक का मोलर द्रव्यमान}}$$

जल का मोलर द्रव्यमान = 18.02 g

हाइड्रोजन का द्रव्यमान प्रतिशत $= \frac{2 \times 1.008}{18.02} \times 100$

$= 11.18$

ऑक्सीजन का द्रव्यमान प्रतिशत $= \frac{16.00}{18.02} \times 100$

$= 88.79$

आइए, एक और उदाहरण लें। एथानॉल में कार्बन, हाइड्रोजन और ऑक्सीजन का द्रव्यमान प्रतिशत कितना है?

एथानॉल का आण्विक सूत्र = C_2H_5OH

एथानॉल का मोलर द्रव्यमान = $(2 \times 12.01 + 6 \times 1.008 + 16.00)g = 46.068g$

कार्बन का द्रव्यमान प्रतिशत $= \frac{24.02g}{46.068} \times 100 = 52.14\%$

हाइड्रोजन का द्रव्यमान प्रतिशत

$$= \frac{6.048g}{46.068g} \times 100 = 13.13\%$$

ऑक्सीजन का द्रव्यमान प्रतिशत

$$= \frac{15.9994g}{46.068g} \times 100 = 34.728\%$$

द्रव्यमान-प्रतिशत के परिकलनों को समझने के बाद अब हम यह देखें कि प्रतिशत-संघटन आँकड़ों से क्या जानकारी प्राप्त की जा सकती है।

1.9.1 मूलानुपाती सूत्र और आण्विक सूत्र

मूलानुपाती सूत्र किसी यौगिक में उपस्थित विभिन्न परमाणुओं के सरलतम पूर्ण संख्या-अनुपात को व्यक्त करता है,

उदाहरण 1.2

एक यौगिक में 4.07% हाइड्रोजन, 24.27% कार्बन और 71.65% क्लोरीन है। इसका मोलर द्रव्यमान 98.96 g है। इसके मूलानुपाती सूत्र और आण्विक सूत्र क्या होंगे?

हल

चरण-1 द्रव्यमान-प्रतिशत को ग्राम में परिवर्तित करना चूँकि हमारे पास द्रव्यमान-प्रतिशत उपलब्ध है, अतः 100 g यौगिक को मानकर परिकलन करना सुविधाजनक होगा। इस प्रकार, ऊपर दिए गए यौगिक के 100 g प्रतिदर्श में 4.07 g हाइड्रोजन, 24.27 g कार्बन 71.65 g क्लोरीन उपस्थित है।

चरण-2 प्रत्येक तत्त्व को मोलों की संख्या में परिवर्तित करना

ऊपर प्राप्त द्रव्यमानों को क्रमशः प्रत्येक के परमाणु-द्रव्यमान से विभाजित कीजिए।

हाइड्रोजन के मोलों की संख्या $= \frac{4.07g}{1.008g} = 4.04$

कार्बन के मोलों की संख्या $= \frac{24.27g}{12.01g} = 2.021$

क्लोरीन के मोलों की संख्या $= \frac{71.65g}{35.453g} = 2.021$

चरण-3 ऊपर प्राप्त मोलों की संख्या को सबसे छोटी संख्या से विभाजित करना

चूँकि 2.021 सबसे छोटा मान है, अतः 2.021 से विभाजन करने पर H : C : Cl के लिए 2 : 1 : 1 अनुपात प्राप्त होता है।

यदि ये अनुपात पूर्ण संख्याएँ न हों, तो इन्हें उपयुक्त गुणांक से गुणा करके पूर्ण संख्याओं में परिवर्तित किया जा सकता है।

चरण-4 सभी तत्त्वों के संकेत लिखकर क्रमशः ऊपर प्राप्त संख्याओं को उसके साथ दर्शाकर मूलानुपाती सूत्र लिखिए।

अतः ऊपर दिए गए यौगिक का मूलानुपाती सूत्र CH_2Cl है।

चरण-5 आण्विक सूत्र लिखना

(क) मूलानुपाती सूत्र द्रव्यमान निर्धारित कीजिए। मूलानुपाती सूत्र में उपस्थित सभी परमाणुओं के परमाणु द्रव्यमानों का योग कीजिए।

CH_2Cl के लिए, मूलानुपाती सूत्र द्रव्यमान

$= 12.01 + 2 \times 1.008 + 35.453 = 49.48g$

(ख) मोलर द्रव्यमान को मूलानुपाती सूत्र द्रव्यमान से विभाजित कीजिए।

मोलर द्रव्यमान

मूलानुपाती सूत्र द्रव्यमान $= \frac{98.96\,g}{49.48\,g} = 2 = (n)$

(ग) मूलानुपाती सूत्र को ऊपर प्राप्त n से गुणा करने पर आण्विक सूत्र प्राप्त होता है।

मूलानुपाती सूत्र CH_2Cl और $n = 2$ है।

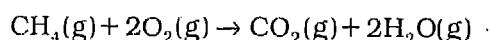
अतः आण्विक सूत्र $C_2H_4Cl_2$ है।

जबकि आण्विक सूत्र किसी यौगिक के अणु में उपस्थित विभिन्न प्रकार के परमाणुओं की सही संख्या को दर्शाता है।

यदि किसी यौगिक में उपस्थित सभी तत्त्वों का द्रव्यमान-प्रतिशत ज्ञात हो, तो उसका मूलानुपाती सूत्र निर्धारित किया जा सकता है। यदि मोलर द्रव्यमान ज्ञात हो, तो मूलानुपाती सूत्र से आण्विक सूत्र ज्ञात किया जा सकता है। इन चरणों को इस उदाहरण द्वारा दर्शाया गया है–

1.10 स्टॉइकियोमीट्री और स्टॉइकियोमीट्रिक परिकलन

'स्टॉइकियोमीट्री' शब्द दो ग्रीक शब्दों – 'स्टॉकियोन' (stricheion), जिसका अर्थ 'तत्त्व' है और मेट्रोन (metron), जिसका अर्थ 'मापना' है, से मिलकर बना है। अतः 'स्टॉइकियोमीट्री' के अंतर्गत रासायनिक अभिक्रिया में अभिकर्मकों और उत्पादों के द्रव्यमानों (या कभी-कभी आयतनों) का परिकलन आता है। यह समझने से पहले कि किसी रासायनिक अभिक्रिया में किसी अभिकर्मक की कितनी मात्रा की आवश्यकता होगी या कितना उत्पाद प्राप्त होगा, यह जान लें कि किसी दी गई रासायनिक अभिक्रिया के संतुलित रासायनिक समीकरण से क्या जानकारी प्राप्त होती है। आइए, मेथैन के दहन पर विचार करें। इस अभिक्रिया के लिए संतुलित समीकरण इस प्रकार है –

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

यहाँ मेथैन और डाइऑक्सीजन को 'अभिकर्मक' कहा जाता है और कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल को 'उत्पाद'

कहते हैं। ध्यान दीजिए कि ऊपरोक्त अभिक्रिया में सभी अभिकर्मक और उत्पाद गैसें हैं और इसे उनके सूत्रों के बाद कोष्ठक में g अक्षर को लिखकर व्यक्त किया जाता है। इसी प्रकार, ठोसों और द्रवों के लिए क्रमशः (s) और (l) लिखे जाते हैं।

O_2 और H_2O के लिए गुणांक 2 को 'स्टॉइकियोमीट्रिक गुणांक' कहा जाता है। इसी प्रकार CH_4 और CO_2 दोनों के लिए यह गुणांक 1 है। ये गुणांक अभिक्रिया में भाग ले रहे या बनने वाले अणुओं की संख्या (या मोलों की संख्या) को व्यक्त करते हैं।

अतः ऊपर दी गई अभिक्रिया के अनुसार

$CH_4(g)$ का एक मोल $O_2(g)$ के 2 मोलों के साथ अभिक्रिया करके एक मोल $CO_2(g)$ और 2 मोल $H_2O(g)$ देता है।

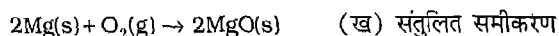
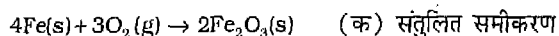
- $CH_4(g)$ का एक अणु $O_2(g)$ के दो अणुओं के साथ अभिक्रिया करके $CO_2(g)$ का एक अणु और $H_2O(g)$ के दो अणु देता है।
- $22.4L CH_4(g), 44.8L O_2(g)$ के साथ अभिक्रिया द्वारा $22.4L CO_2(g)$ और $44.8L H_2O(g)$ देती है।
- $16 g CH_4(g), 2 \times 32g\ O_2(g)$ के साथ अभिक्रिया करके $44g CO_2(g)$ और $2 \times 18g\ H_2O(g)$ देती

रासायनिक समीकरण संतुलित करना

द्रव्यमान संरक्षण के नियमानुसार, संतुलित रासायनिक समीकरण के दोनों ओर प्रत्येक तत्त्व के परमाणुओं की संख्या समान होती है। कई रासायनिक समीकरण 'जाँच और भूल-पद्धति से संतुलित किए जा सकते हैं। आइए, हम कुछ धातुओं और अधातुओं का संयोग कर ऑक्सीजन के साथ ऑक्साइड उत्पन्न करने की अभिक्रियाओं पर विचार करें –

$4Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s)$ (क) संतुलित समीकरण

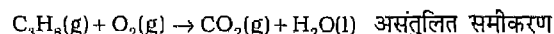
$2Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2MgO(s)$ (ख) संतुलित समीकरण

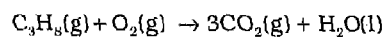
$P_4(s) + O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$ (ग) असंतुलित समीकरण

समीकरण (क) और (ख) संतुलित हैं, क्योंकि समीकरणों में तीर के दोनों ओर संबंधित धातु और ऑक्सीजन के परमाणुओं की संख्या समान है, परंतु समीकरण (ग) संतुलित नहीं है, क्योंकि इसमें फॉस्फोरस के परमाणु तो संतुलित हैं, परंतु ऑक्सीजन के परमाणुओं की संख्या तीर के दोनों ओर समान नहीं है। इसे संतुलित करने के लिए समीकरण में बाईं ओर ऑक्सीजन के पूर्व में 5 से गुणा करने पर ही समीकरण की दाईं ओर ऑक्सीजन के परमाणुओं की संख्या संतुलित होगी –

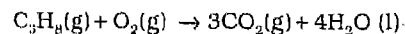
$P_4(s) + 5O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$ संतुलित समीकरण

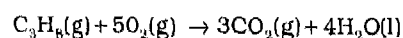
आइए, अब हम प्रोपेन, C_3H_8 के दहन पर विचार करें। इस समीकरण को निम्नलिखित पदों में संतुलित किया जा सकता है –

पद 1. अभिकर्मकों और उत्पादों के सही सूत्र लिखिए। यहाँ प्रोपेन, ऑक्सीजन अभिकर्मक हैं और कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल उत्पाद हैं :

$C_3H_8(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$ असंतुलित समीकरण

पद 2. C परमाणुओं की संख्या संतुलित करें : चूँकि अभिकर्मक में तीन C परमाणु हैं, इसलिए दाईं ओर तीन CO_2 अणुओं का होना आवश्यक है।

$C_3H_8(g) + O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + H_2O(l)$

पद 3. H परमाणुओं की संख्या संतुलित करें : बाईं ओर अभिकर्मकों में आठ H परमाणु है, जल के हर अणु में दो H परमाणु हैं। इसलिए दाईं ओर H के 8 परमाणुओं के लिए जल के चार अणु होने चाहिए –

$C_3H_8(g) + O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$

पद 4. O परमाणुओं की संख्या संतुलित करें : दाईं ओर दस ऑक्सीजन परमाणु ($3 \times 2 = 6, CO_2$ में तथा $4 \times 1 = 4$ जल में) अतः दस ऑक्सीजन परमाणुओं के लिए पाँच O_2 अणुओं की आवश्यकता होगी।

$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$

पद 5. जाँच करें कि अंतिम समीकरणों में प्रत्येक तत्त्व के परमाणुओं की संख्या संतुलित है : समीकरण में दोनों ओर 3 कार्बन परमाणु, 8 हाइड्रोजन परमाणु और 10 ऑक्सीजन परमाणु हैं।

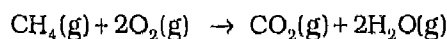
ऐसे सभी समीकरणों, जिनमें सभी अभिकर्मकों तथा उत्पादों के लिए सही सूत्रों का उपयोग हुआ हो, संतुलित किया जा सकता है। हमेशा ध्यान रखें कि समीकरण संतुलित करने के लिए अभिकर्मकों और उत्पादों के सूत्रों में पादांक (subscript) नहीं बदले जा सकते।

उदाहरण 1.3

16 g मेथैन के दहन से प्राप्त जल की मात्रा (g) का परिकलन कीजिए।

हल

मेथैन के दहन का संतुलित समीकरण इस प्रकार है -

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$

(i) $16g\,CH_4$ एक मोल के बराबर है।

(ii) ऊपर दिए गए समीकरण से 1 मोल $CH_4(g)$ से $H_2O(g)$ के 2 मोल प्राप्त होते हैं।

2 मोल $H_2O = 2 \times (2+16)g = 2 \times 18g = 36g$

1 मोल $H_2O = 18g\,H_2O \Rightarrow \frac{18g\,H_2O}{1 \text{ मोल } H_2O} = 1$

अत: 2 मोल

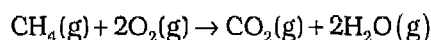
$H_2O \times \frac{18g\,H_2O}{1 \text{ मोल } H_2O} = 2 \times 18g\ H_2O = 36g\ H_2O$

उदाहरण 1.4

मेथैन के कितने मोलों के दहन से $22g\,CO_2(g)$ प्राप्त की जाती है।

हल

रासायनिक समीकरण के अनुसार -

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$

$16gCH_4(g)$ से $44gCO_2(g)$ प्राप्त होती है।

($\because$ 1 मोल $CH_4(g)$ से 1 मोल $CO_2(g)$ प्राप्त होती है)

$CO_2(g)$ के मोल $= 22g\ CO_2(g) \times \frac{1 \text{ मोल } CO_2(g)}{44g\ CO_2(g)}$

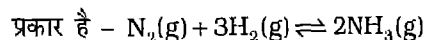
$= 0.5$ मोल $CO_2(g)$

अत: 0.5 मोल $CH_4(g)$ के दहन से 0.5 मोल $CO_2(g)$ प्राप्त होगी या 0.5 मोल $CH_4(g)$ से $22g\,CO_2(g)$ प्राप्त होगी।

उदाहरण 1.5

50.00 kg $N_2(g)$ और 10.00 kg $H_2(g)$ को $NH_3(g)$ बनाने के लिए मिश्रित किया जाता है। प्राप्त $NH_3(g)$ की मात्रा का परिकलन कीजिए। इन स्थितियों में NH_3 उत्पादन के लिए सीमांत अभिकर्मक को पहचानिए।

हल

ऊपर दी गई अभिक्रिया के लिए संतुलित समीकरण इस प्रकार है – $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

मोलों का परिकलन

$N_2(g)$ के मोल

$= 50.0kg\,N_2 \times \frac{1000g\,N_2}{1kg\,N_2} \times \frac{1 \text{ मोल } N_2}{28.0\,g\,N_2}$

$= 17.86 \times 10^2$ मोल

$H_2(g)$ के मोल

$= 10.00kg\,H_2 \times \frac{1000g\,H_2}{1kg\,H_2} \times \frac{1 \text{ मोल } H_2}{2.016g\,H_2}$

$= 4.96 \times 10^3$ मोल

ऊपर दिए गए समीकरण के अनुसार, अभिक्रिया के 1 मोल $N_2(g)$ के लिए 3 मोल $H_2(g)$ की आवश्यकता होती है। अत: 17.86×10^2 के लिए आवश्यक $H_2(g)$ के मोलों की संख्या = 17.86×10^2 मोल

$N_2 \times \frac{3 \text{ मोल } H_2(g)}{1 \text{ मोल } N_2(g)}$

$= 5.36 \times 10^3$ मोल $H_2(g)$

परंतु केवल 4.96×10^3 मोल $H_2(g)$ उपलब्ध है। अत: यहाँ $H_2(g)$ सीमांत अभिकर्मक है। अत: $NH_3(g)$ केवल उपलब्ध $H_2(g)$ की मात्रा (4.96×10^3 मोल) से ही प्राप्त होगी।

चूँकि 3 मोल $H_2(g)$ से 2 मोल $NH_3(g)$ उपलब्ध होती है, अत: 4.96×10^3 मोल

$H_2(g) \times \frac{2 \text{ मोल } NH_3(g)}{3 \text{ मोल } N_2(g)} = 3.30 \times 10^3 \text{ मोल } NH_3(g)$

इस प्रकार 3.30×10^3 मोल $NH_3(g)$ प्राप्त होगी। यदि इसे ग्राम (g) में परिवर्तित करना हो, तो इस प्रकार किया जाएगा – 1 मोल NH_3 (g) = 17.0 g NH_3 (g)

$3.30 \times 10^3 \text{ मोल } NH_3(g) \times \frac{17.0\ g\,NH_3(g)}{1 \text{ मोल } NH_3(g)}$

$= 3.30 \times 10^3 \times 17(g)NH_3(g)$

$= 5.61 \times 10_4\,g\ NH_3 \quad = 56.1kg\,NH_3(g)$

है। इन संबंधों के आधार पर दिए गए आँकड़ों को एक-दूसरे में इस प्रकार परिवर्तित किया जा सकता है –

$$\text{द्रव्यमान} \rightleftharpoons \text{मोलों की संख्या} \rightleftharpoons \text{अणु की संख्या} \rightleftharpoons \frac{\text{द्रव्यमान}}{\text{आयतन}} = \text{घनत्व}$$

1.10.1 सीमांत अभिकर्मक

कई बार अभिक्रियाओं में संतुलित समीकरण के अनुसार आवश्यक अभिकर्मकों की मात्राएँ उपस्थित नहीं होतीं। ऐसी स्थितियों में एक अभिकर्मक दूसरे की अपेक्षा अधिकता में उपस्थित होता है। जो अभिकर्मक कम मात्रा में उपस्थित होता है, वह कुछ देर बाद समाप्त हो जाता है। उसके बाद और आगे अभिक्रिया नहीं होती, भले ही दूसरे अभिकर्मक की कितनी ही मात्रा उपस्थित हो। अत: जो अभिकर्मक पहले समाप्त होता है, वह उत्पाद की मात्रा को सीमित कर देता है। इसलिए उसे **'सीमांत अभिकर्मक'** (limiting reagent) कहते हैं। स्टॉइकियोमीट्रिक गणनाएँ करते समय यह बात ध्यान में रखनी चाहिए।

1.10.2 विलयनों में अभिक्रियाएँ

प्रयोगशाला में अधिकांश अभिक्रियाएँ विलयनों में की जाती हैं। अत: यह जानना महत्त्वपूर्ण होगा कि जब कोई पदार्थ विलयन के रूप में उपस्थित होता है, तब उसकी मात्रा किस प्रकार व्यक्त की जाती है। किसी विलयन की सांद्रता या उसके दिए गए आयतन में उपस्थित पदार्थ की मात्रा निम्नलिखित रूप में व्यक्त की जा सकती है –

1. द्रव्यमान – प्रतिशत या भार-प्रतिशत (w/w%)
2. मोल–अंश
3. मोलरता
4. मोललता

आइए, अब इनके बारे में विस्तार से जानें।

1. द्रव्यमान-प्रतिशत

इसे निम्नलिखित संबंध द्वारा ज्ञात किया जाता है–

$$\frac{\text{विलेय का द्रव्यमान}}{\text{विलयन का द्रव्यमान}} \times 100$$

2. मोल-अंश

यह किसी विशेष घटक के मोलों की संख्या और विलयन के मोलों की कुल संख्या की अनुपात होता है। यदि कोई पदार्थ A किसी पदार्थ B में घुलता है और उनके मोलों की संख्या क्रमश : n_A और n_B हो, तो उनके मोल अंश इस प्रकार व्यक्त किए जाएँगे –

A का मोल–अंश

$$= \frac{\text{A के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन के मोलों की संख्या}} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

B का मोल–अंश

$$= \frac{\text{B के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन के मोलों की संख्या}} = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

उदाहरण 1.6

किसी पदार्थ A के 2g को 18g जल में मिलाकर एक विलयन प्राप्त किया जाता है। विलेय (A) का द्रव्यमान प्रतिशत परिकलित कीजिए।

हल

$$\text{A का द्रव्यमान प्रतिशत} = \frac{\text{A का द्रव्यमान}}{\text{विलयन का द्रव्यमान}} \times 100$$

$$= \frac{2g}{2g\,A + 18g\,\text{जल}} \times 100 = \frac{2g}{20g} \times 100 = 10\%$$

3. मोलरता

यह सबसे अधिक प्रयुक्त मात्रक है। इसे M द्वारा व्यक्त किया जाता है। **यह किसी विलेय की 1L विलयन में उपस्थित मोलों की संख्या होती है।** अत:

$$\text{मोलरता (M)} = \frac{\text{विलयन के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (L में)}}$$

मान लीजिए कि हमारे पास किसी पदार्थ (जैसे – NaOH) का 1M विलयन है और हम उससे 0.2 M वाला विलयन प्राप्त करना चाहते हैं।

1 M NaOH का अर्थ है कि विलयन के 1L में 1 मोल NaOH उपस्थित है। 0.2 M विलयन के लिए हमें IL विलयन में 0.2 मोल NaOH की आवश्यकता होगी। ऐसी गणनाओं में सामान्य सूत्र $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ प्रयोग किया जाता है, जहाँ M तथा V क्रमश: मोलरता तथा आयतन हैं। यहाँ M_1=0.2; V_1=1000 mL तथा M_2=1.0; इन सभी मानों को सूत्र में रखकर V_2 को इस प्रकार ज्ञात किया जा सकता है–

$$.2\,M \times 1000\,mL = 1.0\,M \times V_2$$

$$\therefore V_2 = \frac{0.2M \times 1000\,mL}{1.0M} = 200\,mL$$

1 L विलयन में 0.2 मोल NaOH चाहिए।

अत: हमें 0.2 मोल NaOH लेना होगा और विलयन का आयतन 1L बनाना होगा।

अब सांद्र (1M) NaOH का कितना आयतन लिया जाए, जिसमें 0.2 मोल NaOH उपस्थित हो, इसका परिकलन निम्नलिखित रूप में किया जा सकता है –

यदि 1 L या 1000 mL आयतन में 1 मोल उपस्थित है, तब 0.2 मोल उपस्थित होगा–

$$\frac{1000\ \text{mL}}{1\ \text{मोल}} \times 0.2\ \text{मोल} = 200\ \text{mL आयतन में}$$

अत: 1 M NaOH के 200 mL लेकर उसमें उतना जल मिलाया जाता है, ताकि आयतन 1L के बराबर हो जाए।

ध्यान दीजिए कि 200 mL में विलय (NaOH) के मोलों की संख्या 0.2 थी और यह तनु करने पर (1000 mL) में भी उतनी ही, अर्थात् (0.2) रही है, क्योंकि हमने केवल विलायक (जल) की मात्रा परिवर्तित की है, न कि NaOH की।

4. मोललता

इस 1 kg विलायक में उपस्थित विलेय के मोलों की संख्या के रूप में परिभाषित किया जाता है। इसे *m* द्वारा व्यक्त किया जाता है।

$$\text{अत: मोललता (m)} = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{विलायक का द्रव्यमान kg में}}$$

उदाहरण 1.7

NaOH के ऐसे विलयन की मोलरता का परिकलन कीजिए, जिसे 4 g NaOH को जल की पर्याप्त मात्रा में मिलाकर प्राप्त किया गया हो, ताकि विलयन के 250 mL प्राप्त हो जाएँ।

हल

$$\text{चूँकि मोलरता (M)} = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (L में)}}$$

$$= \frac{\text{NaOH का द्रव्यमान / NaOH का मोलर द्रव्यमान}}{0.250\text{L}}$$

$$= \frac{4\text{g}/40\text{g}}{0.250\text{L}} = \frac{0.1\ \text{मोल}}{0.250\text{L}} = 0.4\ \text{मोल प्रति लिटर}$$

$= 0.4\ \text{mol L}^{-1} = 0.4\ \text{M}$

यह ध्यान रखें कि किसी विलयन की मोलरता ताप पर निर्भर करती है, क्योंकि आयतन ताप पर निर्भर करता है।

उदाहरण 1.8

3 M NaCl विलयन का घनत्व 1.25 g ml^{-1} है इस विलयन की मोललता का परिकलन कीजिए।

$\text{m} = 3\ \text{mol L}^{-1}$

1 L विलयन में NaCl का द्रव्यमान $= 3 \times 58.5 = 175.5\ \text{g}$

1 L विलयन का द्रव्यमान

$= 1000 \times 1.25 = 1250\ \text{g}$

(क्योंकि घनत्व $= 1.25\ \text{g mL}^{-1}$)

विलयन में जल का द्रव्यमान $= 1250 - 175.5 = 1074.5\ \text{g}$

$$\text{अब मोललता } (m) = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{kg में विलायक का द्रव्यमान}}$$

$$= \frac{3\ \text{mol}}{1.0745\text{kg}} = 2.79\ \text{m}$$

रासायनिक प्रयोगशालाओं में वांछित सांद्रता का विलयन सामान्यतया अधिक सांद्र विलयन के तनुकरण से बनाया जाता है। अधिक सांद्रता वाले विलयन को 'स्टॉक विलयन' (Stock solution) भी कहते हैं। ध्यान रहे कि विलयन की मोललता तापमान के साथ परिवर्तित नहीं होती, क्योंकि द्रव्यमान तापमान से अप्रभावित रहता है।

सारांश

रसायन विज्ञान का अध्ययन बहुत महत्त्वपूर्ण है, क्योंकि यह जीवन के सभी पहलुओं को प्रभावित करता है। रसायनज्ञ पदार्थों की संरचना, गुणधर्मों और परिवर्तनों के बारे में अध्ययन करते हैं। सभी पदार्थ द्रव्य द्वारा बने होते हैं। वे तीन भौतिक अवस्थाओं–ठोस, द्रव और गैस के रूप में पाए जाते हैं। इन तीनों अवस्थाओं में घटक-कणों की व्यवस्था भिन्न होती है। इन अवस्थाओं के अभिलाक्षणिक गुणधर्म होते हैं। द्रव्य को तत्त्वों, यौगिकों और मिश्रणों के रूप में भी वर्गीकृत किया जा सकता है। किसी तत्त्व में एक ही प्रकार के कण होते हैं, जो परमाणु या अणु हो सकते हैं। जब दो या अधिक तत्त्वों के परमाणु निश्चित अनुपात में संयुक्त होते हैं, तो यौगिक प्राप्त होते हैं। मिश्रण प्रचुर मात्रा में पाए जाते हैं और हमारे आसपास उपस्थित अनेक पदार्थ मिश्रण हैं।

जब किसी पदार्थ के गुणधर्मों का अध्ययन किया जाता है, तब मापन आवश्यक हो जाता है। गुणधर्मों को मात्रात्मकत: व्यक्त करने के लिए मापन की पद्धति और मात्रकों की आवश्यकता होती है, जिनमें राशियों को व्यक्त किया जा सके। मापन की कई पद्धतियाँ हैं, जिनमें अंग्रेज़ी पद्धति और मीटरी पद्धति का उपयोग विस्तार में किया जाता है। परंतु वैज्ञानिकों ने पूरे विश्व में एक जैसी पद्धति जिसे, 'SI पद्धति' कहते हैं, का सर्वमान्य प्रयोग करने की सहमति बनाई।

चूँकि मापनों में आँकड़ों को रिकॉर्ड करना पड़ता है और इसमें सदैव कुछ न कुछ अनिश्चितता बनी रहती है, इसलिए आँकड़ों का प्रयोग ठीक से करना बहुत महत्त्वपूर्ण है। रसायन विज्ञान में राशियों के मापन में 10^{-31} से 10^{23} जैसी संख्याएँ आती हैं। इसलिए इन्हें व्यक्त करने के लिए वैज्ञानिक संकेतन का उपयोग किया जाता है। प्रेक्षणों में सार्थक अंकों की संख्या को बताकर अनिश्चितता का ध्यान रखा जा सकता है। विमीय विश्लेषण से मापी गई राशियों को मात्रकों की एक पद्धति से दूसरी पद्धति में परिवर्तित किया जा सकता है। अत: परिणामों को एक पद्धति के मात्रकों से दूसरी पद्धति के मात्रकों में परिवर्तित किया जा सकता है।

विभिन्न परमाणुओं का संयोजन रासायनिक संयोजन के नियमों के अनुसार होता है। ये नियम हैं – द्रव्यमान संरक्षण का नियम, स्थिर अनुपात का नियम, गुणित अनुपात का नियम, गे-लुसैक का गैसीय आयतनों का नियम और आवोगाद्रो का नियम। इन सभी नियमों के परिणामस्वरूप 'डॉल्टन का परमाणु सिद्धांत' प्रस्तुत हुआ, जिसके अनुसार परमाणु द्रव्य के रचनात्मक खंड होते हैं। किसी तत्त्व का परमाणु द्रव्यमान कार्बन के ^{12}C समस्थानिक (जिसे ठीक 12 मान लिया गया है) के सापेक्ष व्यक्त किया जाता है। आमतौर पर किसी तत्त्व के लिए प्रयोग किया जाने वाला परमाणु द्रव्यमान वह परमाणु द्रव्यमान होता है, जिसे सभी समस्थानिकों का प्राकृतिक बाहुल्यताओं को ध्यान में रखकर प्राप्त किया जा सकता है। किसी अणु में उपस्थित विभिन्न परमाणुओं के परमाणु-द्रव्यमानों के योग द्वारा आण्विक द्रव्यमान ज्ञात किया जा सकता है। किसी यौगिक का अणु-सूत्र इसमें उपस्थित विभिन्न तत्त्वों के द्रव्यमान-प्रतिशत को और आण्विक द्रव्यमान को निर्धारित करके परिकलित किया जा सकता है।

किसी निकाय में उपस्थित परमाणुओं, अणुओं या अन्य कणों की संख्या को आवोगाद्रो स्थिरांक (6.022×10^{23}) के रूप में व्यक्त किया जा सकता है। इस संख्या को इन कणों का '1 मोल' कहा जाता है।

विभिन्न तत्त्वों और यौगिकों के रासायनिक परिवर्तनों को रासायनिक अभिक्रियाओं के रूप में व्यक्त किया जाता है। एक संतुलित रासायनिक समीकरण से काफी जानकारी प्राप्त होती है। किसी विशेष अभिक्रिया में भाग ले रहे मोलों के अनुपात और कणों की संख्या अभिक्रिया के समीकरण के गुणकों से प्राप्त की जा सकती है। आवश्यक अभिकर्मकों और बने उत्पादों का मात्रात्मक अध्ययन 'स्टॉइकियोमीट्री' कहलाता है। स्टॉइकियोमीट्रिक परिकलनों से किसी उत्पाद की विशिष्ट मात्रा को प्राप्त करने के लिए आवश्यक अभिकर्मक की मात्रा या इसके विपरीत निर्धारित किया जा सकता है। दिए गए विलयन के आयतन में उपस्थित पदार्थ की मात्रा को विभिन्न प्रकार से प्रदर्शित किया जाता है। उदाहरणार्थ – द्रव्यमान प्रतिशत, मोल-अंश, मोलरता तथा मोललता।

अभ्यास

1.1 निम्नलिखित के लिए आण्विक द्रव्यमान का परिकलन कीजिए–

(i) H_2O (ii) CO_2 (iii) CH_4

1.2 सोडियम सल्फेट (Na_2SO_4) में उपस्थित विभिन्न तत्त्वों के द्रव्यमान प्रतिशत का परिकलन कीजिए।

1.3 आयरन के उस ऑक्साइड का मूलानुपाती सूत्र ज्ञात कीजिए, जिसमें द्रव्यमान द्वारा 69.9% आयरन और 30.1% ऑक्सीजन है।

1.4 प्राप्त कार्बन डाइऑक्साइड की मात्रा का परिकलन कीजिए। जब

(i) 1 मोल कार्बन को हवा में जलाया जाता है और

(ii) 1 मोल कार्बन को 16 g ऑक्सीजन में जलाया जाता है।

1.5 सोडियम ऐसीटेट (CH_3COONa) का 500 mL, 0.375 मोलर जलीय विलयन बनाने के लिए उसके कितने द्रव्यमान की आवश्यकता होगी? सोडियम ऐसीटेट का मोलर द्रव्यमान 82.0245 g mol^{-1} है।

1.6 सांद्र नाइट्रिक अम्ल के उस प्रतिदर्श का मोल प्रति लिटर में सांद्रता का परिकलन कीजिए, जिसमें उसका द्रव्यमान प्रतिशत 69% हो और जिसका घनत्व 1.41 g mL^{-1} हो।

1.7 100 g कॉपर सल्फेट ($CuSO_4$) से कितना कॉपर प्राप्त किया जा सकता है?

1.8 आयरन के ऑक्साइड का आण्विक सूत्र ज्ञात कीजिए, जिसमें आयरन तथा ऑक्सीजन का द्रव्यमान प्रतिशत क्रमश: 69.9 g तथा 30.1 g है।

1.9 निम्नलिखित आँकड़ों के आधार पर क्लोरीन के औसत परमाणु द्रव्यमान का परिकलन कीजिए–

%	प्राकृतिक बाहुल्यता	मोलर-द्रव्यमान
^{35}Cl	75.77	34.9 689
^{37}Cl	24.23	36.9659

1.10 एथेन (C_2H_6) के तीन मोलों में निम्नलिखित का परिकलन कीजिए–

(i) कार्बन परमाणुओं के मोलों की संख्या

(ii) हाइड्रोजन परमाणुओं के मोलों की संख्या

(iii) एथेन के अणुओं की संख्या

1.11 यदि 20g चीनी ($C_{12}H_{22}O_{11}$) को जल की पर्याप्त मात्रा में घोलने पर उसका आयतन 2L हो जाए, तो चीनी के इस विलयन की सांद्रता क्या होगी?

1.12 यदि मेथैनॉल का घनत्व 0.793 kg L^{-1} हो, तो इसके 0.25 M के 2.5 L विलयन को बनाने के लिए कितने आयतन की आवश्यकता होगी?

1.13 दाब को प्रति इकाई क्षेत्रफल पर लगने वाले बल के रूप में परिभाषित किया जाता है। दाब का SI मात्रक पास्कल नीचे दिया गया है–

$$1\ Pa = 1\ Nm^{-2}$$

यदि समुद्रतल पर हवा का द्रव्यमान 1034 g cm^{-2} हो, तो पास्कल में दाब का परिकलन कीजिए।

1.14 द्रव्यमान का SI मात्रक क्या है? इसे किस प्रकार परिभाषित किया जाता है?

1.15 निम्ननिलिखित पूर्व-लग्नों को उनके गुणांकों के साथ मिलाइए–

पूर्व लग्न	गुणांक
(i) माइक्रो	10^6
(ii) डेका	10^9
(iii) मेगा	10^{-6}
(iv) गिगा	10^{-15}
(v) फेम्टो	10

1.16 सार्थक अंकों से आप क्या समझते हैं?

1.17 पेय जल के नमूने में क्लोरोफॉर्म, जो कैंसरजन्य है, से अत्यधिक संदूषित पाया गया। संदूषण का स्तर 15 ppm (द्रव्यमान के रूप में) था।

(i) इसे द्रव्यमान प्रतिशतता में दर्शाइए।

(ii) जल के नमूने में क्लोरोफॉर्म की मोललता ज्ञात कीजिए।

1.18 निम्नलिखित को वैज्ञानिक संकेतन में लिखिए–

(i) 0.0048 (ii) 234,000 (iii) 8008

(iv) 500.0 (v) 6.0012

1.19 निम्नलिखित में सार्थक अंकों की संख्या बताइए–

(i) 0.0025 (ii) 208 (iii) 5005 (iv) 126,000

(v) 500.00 (vi) 2.0034

1.20 निम्नलिखित को तीन सार्थक अंकों तक निकटित कीजिए–

(i) 34.216 (ii) 10.4107 (iii) 0.04597 (iv) 2808

1.21 (क) जब डाइनाइट्रोजन और डाइऑक्सीजन अभिक्रिया द्वारा भिन्न यौगिक बनाती हैं, तो निम्नलिखित आँकड़े प्राप्त होते हैं–

	नाइट्रोजन का द्रव्यमान	ऑक्सीजन का द्रव्यमान
(i)	14 g	16 g
(ii)	14 g	32 g
(iii)	28 g	32 g
(iv)	28 g	80 g

ये प्रायोगिक आँकड़े रासायनिक संयोजन के किस नियम के अनुरूप हैं? बताइए।

(ख) निम्नलिखित में रिक्त स्थान को भरिए–

(i)	1 km	=	....	mm	=	.... pm
(ii)	1 mg	=	....	kg	=	.... ng
(iii)	1 mL	=	....	L	=	.... dm^3

1.22 यदि प्रकाश का वेग $3.00 \times 10^8 m s^{-1}$ हो, तो 2.00 ns में प्रकाश कितनी दूरी तय करेगा?

1.23 किसी अभिक्रिया $A + B_2 \rightarrow AB_2$ में निम्नलिखित अभिक्रिया मिश्रणों में सीमांत अभिकर्मक, (यदि कोई हो, तो) ज्ञात कीजिए–

(i) A के 300 परमाणु + B के 200 अणु

(ii) 2 मोल A + 3 मोल B

(iii) A के 100 परमाणु + B के 100 अणु

(iv) A के 5 मोल + B के 2.5 मोल

(v) A के 2.5 मोल + B के 5 मोल

1.24 डाइनाइट्रोजन और डाइहाइड्रोजन निम्नलिखित रासायनिक समीकरण के अनुसार अमोनिया बनाती हैं–

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$

(i) यदि 2.00×10^3 g डाइनाइट्रोजन 1.00×10^3 g डाइहाइड्रोजन के साथ अभिक्रिया करती है, तो प्राप्त अमोनिया के द्रव्यमान का परिकलन कीजिए।

(ii) क्या दोनों में से कोई अभिकर्मक शेष बचेगा?

(iii) यदि हाँ, तो कौन-सा उसका द्रव्यमान क्या होगा?

1.25 0.5 mol Na_2CO_3 और 0.50 M Na_2CO_3 में क्या अंतर है?

1.26 यदि डाइहाइड्रोजन गैस के 10 आयतन डाइऑक्सीजन गैस के 5 आयतनों के साथ अभिक्रिया करें, तो जलवाष्प के कितने आयतन प्राप्त होंगे?

1.27 निम्नलिखित को मूल मात्रकों में परिवर्तित कीजिए–

(i) 28.7 pm (ii) 15.15 pm (iii) 25365 mg

1.28 निम्नलिखित में से किसमें परमाणुओं की संख्या सबसे अधिक होगी?

(i) 1 g Au (s)
(ii) 1 g Na (s)
(iii) 1 g Li (s)
(iv) 1 g Cl_2 (g)

1.29 एथनॉल के ऐसे जलीय विलयन की मोलरता ज्ञात कीजिए, जिसमें एथनॉल का मोल-अंश 0.040 है।

1.30 एक ^{12}C कार्बन परमाणु का ग्राम (g) में द्रव्यमान क्या होगा?

1.31 निम्नलिखित परिकलनों के उत्तर में कितने सार्थक अंक होने चाहिए?

(i) $\dfrac{0.02856 \times 298.15 \times 0.112}{0.5785}$

(ii) 5×5.364

(iii) $0.0125 + 0.7864 + 0.0215$

1.32 प्रकृति में उपलब्ध ऑर्गन के मोलर द्रव्यमान की गणना के लिए निम्नलिखित तालिका में दिए गए आँकड़ों का उपयोग कीजिए–

समस्थानिक	समस्थानिक मोलर द्रव्यमान	प्रचुरता
^{36}Ar	35.96755 mol^{-1}	0.337%
^{38}Ar	37.96272 g mol^{-1}	0.063%
^{40}Ar	39.9624 g mol^{-1}	99.600%

1.33 निम्नलिखित में से प्रत्येक में परमाणुओं की संख्या ज्ञात कीजिए–

(i) 52 मोल Ar (ii) 52 u He (iii) 52 g He

1.34 एक वेल्डिंग ईंधन गैस में केवल कार्बन और हाइड्रोजन उपस्थित हैं। इसके नमूने की कुछ मात्रा ऑक्सीजन से जलाने पर 3.38 g कार्बन डाइऑक्साइड, 0.690 g जल के अतिरिक्त और कोई उत्पाद नहीं बनाती। इस गैस के 10.0L (STP पर मापित) आयतन का भार 11.69 g पाया गया। इसके –

(i) मूलानुपाती सूत्र
(ii) अणु द्रव्यमान और
(iii) अणुसूत्र की गणना कीजिए।

1.35 $CaCO_3$ जलीय HCl के साथ निम्नलिखित अभिक्रिया कर $CaCl_2$ और CO_2 बनाता है।

$CaCO_3(s) + 2HCl(g) \rightarrow CaCl_2\ (aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$

0.75M HCl के 25 mL के साथ पूर्णतः अभिक्रिया करने के लिए $CaCO_3$ की कितनी मात्रा की आवश्यकता होगी?

1.36 प्रयोगशाला में क्लोरीन का विरचन मैंगनीज डाइऑक्साइड (MnO_2) को जलीय HCl विलयन के साथ अभिक्रिया द्वारा निम्नलिखित समीकरण के अनुसार किया जाता है–

$4HCl(aq) + MnO_2(s) \rightarrow 2H_2O(l) + MnCl_2(aq) + Cl_2(g)$ 5.0g मैंगनीज डाइऑक्साइड के साथ HCl के कितने ग्राम अभिक्रिया करेंगे?

परमाणु की संरचना
STRUCTURE OF ATOM

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन की खोज एवं उनके अभिलक्षणों से परिचित हो सकेंगे;
- थॉमसन, रदरफोर्ड एवं बोर के परमाणु मॉडलों का वर्णन कर सकेंगे;
- परमाणु के क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल के महत्त्वपूर्ण लक्षणों को समझ सकेंगे;
- विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की प्रकृति एवं प्लांक के क्वांटम सिद्धांत को समझ सकेंगे;
- प्रकाश विद्युत्-प्रभाव तथा परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों के लक्षणों का वर्णन कर सकेंगे;
- दे ब्रॉग्ली संबंध तथा हाइजेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत को अभिव्यक्त कर सकेंगे;
- परमाणु कक्षक को क्वांटम संख्याओं के रूप में परिभाषित कर सकेंगे;
- ऑफबाऊ सिद्धांत, पाउली का अपवर्जन सिद्धांत तथा हुंड का अधिकतम बहुकता नियम का वर्णन कर सकेंगे;
- परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिख सकेंगे।

विभिन्न तत्त्वों के रासायनिक व्यवहार में प्रचुर विविधता, उनके परमाणुओं की आंतरिक संरचना में निहित विविधता से पथरेखित होती है।

भारतीय एवं यूनानी दार्शनिकों द्वारा बहुत पहले से ही (400 ई.पू.) परमाणुओं के अस्तित्व को प्रस्तावित किया गया था। उनका विचार था कि परमाणु द्रव्य के मूल संरचनात्मक भाग होते हैं। उनके अनुसार पदार्थ के लगातार विभाजन से अंततः परमाणु प्राप्त होते हैं, जिसे और विभाजित नहीं किया जा सकता। 'परमाणु' (atom) शब्द ग्रीक भाषा से उत्पन्न हुआ है, जिसमें atomio का अर्थ 'न काटे जाने वाला (uncutable) या 'अविभाज्य' (non-divisible) होता है। पहले ये विचार केवल कल्पना पर आधारित थे और इनका प्रायोगिक परीक्षण कर पाना संभव नहीं था। बहुत समय तक ये विचार किसी प्रमाण के बिना ऐसे ही चलते रहे, परंतु 18वीं शताब्दी में वैज्ञानिकों ने इन पर फिर से बल देना शुरू कर दिया।

सन् 1808 में जॉन डाल्टन नामक एक ब्रिटिश स्कूल अध्यापक ने पहली बार वैज्ञानिक आधार पर द्रव्य का परमाणु सिद्धांत प्रस्तुत किया। उनका सिद्धांत, जिसे **'डाल्टन का परमाणु सिद्धांत'** कहा जाता है, ने परमाणु को पदार्थ का मूल कण (एकक-1) माना।

इस एकक को हमने उन प्रायोगिक प्रेक्षणों से आरंभ किया है, जो 19वीं शताब्दी के अंत तथा 20 वीं शताब्दी के आरंभ में वैज्ञानिकों द्वारा किए गए थे। इससे यह स्थापित हुआ कि परमाणुओं को छोटे कणों में, अर्थात् इलेक्ट्रॉनों, प्रोटॉनों तथा न्यूट्रॉनों में विभाजित किया जा सकता है। यह धारणा डाल्टन की धारणा से बिल्कुल अलग थी। उस समय वैज्ञानिकों के सामने निम्नलिखित मुख्य समस्याएँ थीं–

(i) परमाणु के अवपरमाण्विक कणों की खोज के बाद उसके स्थायित्व का स्पष्टीकरण;

(ii) भौतिक तथा रासायनिक– दोनों गुणों के पदों में एक तत्त्व की दूसरे से भिन्नता की तुलना;

(iii) विभिन्न परमाणुओं के संयोजन से विभिन्न प्रकार के अणुओं के बनने की व्याख्या तथा,

(iv) परमाणुओं द्वारा अवशोषित अथवा उत्सर्जित विशिष्ट विद्युत् चुंबकीय विकिरण की उत्पत्ति तथा प्रकृति को समझना।

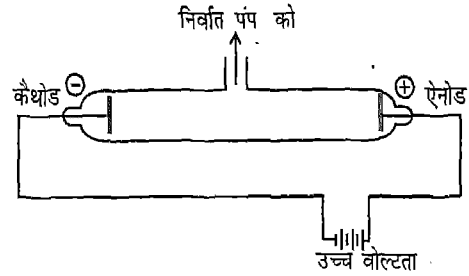
2.1 अवपरमाण्विक कण

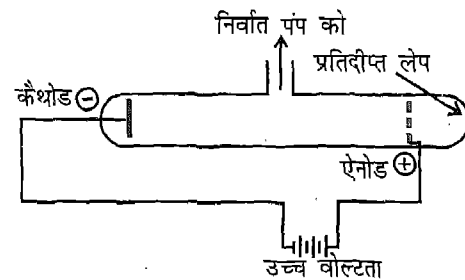
डाल्टन के परमाणु सिद्धांत से द्रव्यमान के संरक्षण के नियम, स्थिर संघटन के नियम तथा बहुगुणिता-अनुपात के नियम की सफलतापूर्वक व्याख्या की जा सकी। लेकिन यह कई प्रयोगों के परिणामों को वर्णित करने में विफल रहा। उदाहरण के लिए– काँच अथवा एबोनाइट (ebonite) को रेशम अथवा फर (fur) के साथ घिसने पर विद्युत् की उत्पत्ति होती है। यद्यपि इन परिणामों से विद्युत्-चुंबकीय परिघटना को समझना संभव हुआ, तथापि इससे सीधे तौर पर परमाणुओं तथा अणुओं की विद्युत्-प्रकृति समझने में सहायता नहीं मिली। 20वीं सदी में विभिन्न प्रकार के अनेक अवपरमाण्विक कणों की खोज हुई, तथापि इस खंड में हम केवल दो कणों– इलेक्ट्रॉन तथा प्रोटॉन के बारे में बात करेंगे।

2.1.1 इलेक्ट्रॉन की खोज

सन् 1830 में माइकेल फैराडे ने दर्शाया कि यदि किसी विलयन में विद्युत् प्रवाहित की जाती है, तो इलेक्ट्रोडों पर रासायनिक अभिक्रियाएँ होती हैं, जिनके परिणामस्वरूप इलेक्ट्रोडों पर पदार्थ का विसर्जन और निक्षेपण (deposition) होता है। उसने कुछ नियम बताए, जिनके विषय में आप 12वीं कक्षा में पढ़ेंगे। इन परिणामों से विद्युत् की कणीय प्रकृति के बारे में पता चलता है।

गैसों में विद्युत्-विसर्जन आदि प्रयोगों के परिणामों से परमाणु की संरचना के बारे में और जानकारी प्राप्त हुई। इन परिणामों की चर्चा करने से पहले आवेशित कणों के व्यवहार के बारे में हमें यह मूल नियम ध्यान में रखना होगा कि समान आवेश एक-दूसरे को प्रतिकर्षित तथा विपरीत आवेश एक-दूसरे को आकर्षित करते हैं।

उन्नीसवीं शताब्दी के छठवें दशक में अनेक वैज्ञानिक, विशेषकर फैराडे ने आंशिक रूप से निर्वातित नलिकाओं, जिन्हें **कैथोड किरण नलिकाएँ** कहा जाता है, में विद्युत्-विसर्जन का अध्ययन आरंभ किया। इसे चित्र 2.1 (क) में दर्शाया गया है। कैथोड किरण नलिका काँच की बनी होती है, जिसमें धातु के दो पतले टुकड़े (जिन्हें **इलेक्ट्रोड** कहते हैं) सील किए हुए होते हैं। गैसों में विद्युत्-विसर्जन को सिर्फ निम्न दाब एवं उच्च विभव पर प्रेक्षित किया जा सकता है। विभिन्न गैसों के दाब को निर्वातन द्वारा नियंत्रित किया गया। इस प्रकार जब इलेक्ट्रोडों पर उच्च वोल्टता लागू की गई, तो नलिका में कणों की धारा के द्वारा ऋणात्मक इलेक्ट्रोड (कैथोड) से धनात्मक इलेक्ट्रोड (ऐनोड) की तरफ विद्युत् का प्रवाह आरंभ हो गया। इनको **कैथोड किरणें** अथवा **कैथोड किरण कण** कहते हैं।

चित्र 2.1 (क) एक कैथोड किरण विसर्जन नलिका

कैथोड से ऐनोड तक विद्युत्धारा के प्रवाह की अतिरिक्त जाँच के लिए ऐनोड में छिद्र तथा ऐनोड के पीछे नली पर स्फुरदीप्त पदार्थ (जिंक सल्फाइड) का लेप किया जाता है। जब ये किरणें ऐनोड के छिद्र में से गुजरकर जिंक सल्फाइड की परत पर टकराती हैं तथा वहाँ एक चमकीला चिह्न बन जाता है (TV में भी ऐसा ही होता है), चित्र 2.1 (ख)। इस प्रयोग के परिणाम संक्षेप में निम्नलिखित हैं–

चित्र 2.1 (ख) सछिद्र एनोडयुक्त एक कैथोड-किरण विसर्जन नलिका

(i) कैथोड किरणें (cathode rays) कैथोड से आरंभ होकर ऐनोड की ओर गमन करती हैं।

(ii) ये किरणें स्वयं दिखाई नहीं देतीं, परंतु इनके व्यवहार को गैसों तथा कुछ निश्चित प्रकार के पदार्थों (स्फुरदीप्त तथा प्रतिदीप्त) की उपस्थिति में देखा जा सकता है। ये पदार्थ इनसे टकरा कर चमकते हैं। टेलीवीजन चित्र नलिका कैथोड किरण नलिका होती है। टी.वी. पर्दा, जो स्फुरदीप्त एवं प्रतिदीप्त पदार्थों से लेपित होता है, पर चित्र प्रतिदीप्त होते हैं।

(iii) विद्युत् और चुंबकीय क्षेत्रों की अनुपस्थिति में ये किरणें सीधी दिशा में गमन करती हैं।

(iv) विद्युत् और चुंबकीय क्षेत्रों की उपस्थिति में कैथोड किरणों का व्यवहार ऋणावेशित कणों के अपेक्षित व्यवहार के समान होता है, जो यह सिद्ध करता है कि कैथोड किरणों में ऋणावेषित कण होते हैं, जिन्हें **इलेक्ट्रॉन** कहते हैं।

(v) कैथोड किरण नलिका के इलेक्ट्रोडों के पदार्थ एवं उपस्थित गैस की प्रकृति पर कैथोड-किरणों (इलेक्ट्रॉन) के लक्षण निर्भर नहीं करते हैं।

उपरोक्त परिणामों से यह निष्कर्ष निकलता है कि इलेक्ट्रॉन सभी परमाणुओं के मूल घटक होते हैं।

2.1.2 इलेक्ट्रॉन का आवेश द्रव्यमान अनुपात

ब्रिटिश भौतिक विज्ञानी जे.जे. थॉमसन ने सन् 1897 में कैथोड किरण नलिका का उपयोग करके और इलेक्ट्रॉनों के पथ तथा एक दूसरे के लंबवत विद्युत् और चुंबकीय क्षेत्र लागू करके विद्युत् आवेश (e) और द्रव्यमान (m_e) के बीच अनुपात को मापा (चित्र 2.2)। थॉमसन ने यह तर्क दिया कि विद्युत् और चुंबकीय क्षेत्रों की उपस्थिति में इलेक्ट्रॉनों के अपने पथ से विचलन की मात्रा निम्नलिखित बातों पर निर्भर करती है–

(i) कण पर ऋणावेश का मान अधिक होने पर विद्युत् तथा चुंबकीय क्षेत्रों के साथ अन्योन्य क्रिया बढ़ जाती है इस प्रकार विचलन अधिक होता है।

(ii) कण का द्रव्यमान-कण के हल्का होने से विचलन अधिक होता है।

(iii) विद्युत् अथवा चुंबकीय क्षेत्र की प्रबलता इलेक्ट्रोडों पर वोल्टता अथवा चुम्बकीय क्षेत्र की प्रबलता बढ़ाने से इलेक्ट्रॉनों का मूल पथ से विचलन बढ़ जाता है।

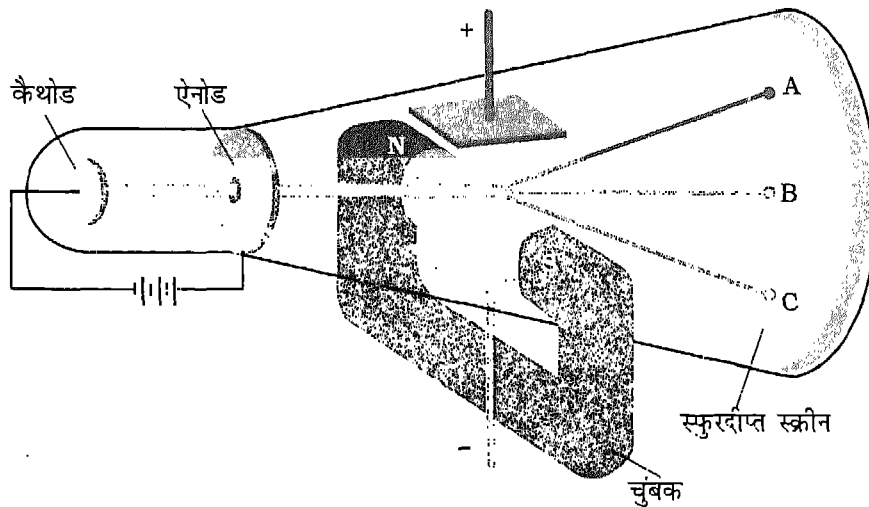
जब केवल विद्युत् क्षेत्र लगाया जाता है, तब इलेक्ट्रॉन अपने पथ से विचलित होकर बिंदु A पर कैथोड किरण नलिका से टकराते हैं। इसी प्रकार जब केवल चुंबकीय क्षेत्र लागू किया जाता है, तब इलेक्ट्रॉन बिंदु C पर कैथोड किरण-नलिका से टकराते हैं। विद्युत् और चुंबकीय क्षेत्र की प्रबलता के सावधानी- पूर्वक संतुलन से इन क्षेत्रों की अनुपस्थिति में अनुपालित पथ पर इलेक्ट्रॉनों को वापस लाया जा सकता है। यह पर्दे पर बिंदु B से टकराता है।

विद्युत् क्षेत्र की प्रबलता या चुंबकीय क्षेत्र की प्रबलता में से किसी एक की उपस्थिति में इलेक्ट्रॉनों के विचलन की मात्रा का सही-सही माप करके और उसके प्रेक्षण से थॉमसन, e/m_e के मान का निर्धारण कर सके–

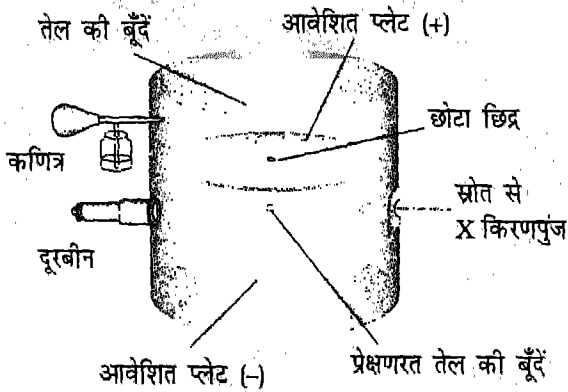
$$\frac{e}{m_e} = 1.758820 \times 10^{11}\ \mathrm{C\ kg^{-1}} \qquad (2.1)$$

जहाँ m_e इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान kg में और उस पर आवेश कूलॉम (C) में है। चूँकि इलेक्ट्रॉन ऋणावेशित होते हैं, अत: इलेक्ट्रॉन पर वास्तविक (ऋण) आवेश –e है।

2.1.3 इलेक्ट्रॉनों पर आवेश

आर.ए. मिलिकन (1868-1953) ने इलेक्ट्रॉन पर आवेश के निर्धारण के लिए एक विधि तैयार की, जो **तेल बूँद प्रयोग** (1906-14) कहलाता है।

चित्र 2.2 इलेक्ट्रॉन के आवेश और द्रव्यमान के बीच अनुपात का निर्धारण करने का उपकरण

मिलिकन की तेल की बूँद विधि

इस विधि में कणित्र (atomizer) द्वारा उत्पन्न कुहासे के रूप में तेल की बूँदों को विद्युत् संघनित्र (condenser) के ऊपर की प्लेट में उपस्थित छोटे से छिद्र से गुजारा जाता है। इन बूँदों के नीचे की ओर गति को माइक्रोमीटरयुक्त दूरबीन के द्वारा देखा गया। इन बूँदों के गिरने की दर को मापकर मिलिकन तेल की बूँदों के द्रव्यमान को माप सके। कक्षक के अंदर की वायु को X-किरणपुंज प्रवाहित करके आयनित किया गया। गैसीय आयनों तथा तेल बूँदों के संघट्ट से तेल बूँदों पर विद्युत् आवेश उत्पन्न हुआ। तेल की इन बूँदों पर विद्युत् आवेश X-किरणों द्वारा उत्पन्न अधिशोषण वाले आयनों द्वारा अपनाया गया। इन आवेशित तेल की बूँदों का गिरना रोका जा सकता है, त्वरित किया जा सकता है अथवा स्थिर किया जा सकता है। ये बूँदों पर आवेश और प्लेट पर लागू वोल्टता की ध्रुवणता तथा प्रबलता पर निर्भर करता है। तेल की बूँदों की गति पर विद्युत् क्षेत्र प्रबलता के प्रभाव को ध्यानपूर्वक माप कर मिलिकन ने यह निष्कर्ष निकाला कि बूँदों पर विद्युत् आवेश (q) का परिमाण हमेशा विद्युत् आवेश, (e) का गुणांक होता है, अर्थात् $q = ne$, जहाँ $n = 1, 2, 3...$

चित्र 2.3 आवेश 'e' मापन के लिए मिलिकन का तेल की बूँद उपकरण। कक्षक में गतिमान तेल की बूँद पर कार्यकारी बल: गुरुत्वाकर्षण, विद्युत् क्षेत्र के कारण वैद्युतस्थैतिक तथा श्यानता तलकर्षण बल

उन्होंने पाया कि इलेक्ट्रान पर आवेश -1.6×10^{-19} C, विद्युत् आवेश का नवीनतम मान 1.6022×10^{-19}C है। थॉमसन के e/m_e अनुपात के मान से इन परिणामों को संयुक्त करके इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान (m_e) निर्धारित किया।

$$m_e = \frac{e}{e/m_e} = \frac{1.6022 \times 10^{-19}\text{C}}{1.758820 \times 10^{11}\text{C kg}^{-1}}$$

$$= 9.1094 \times 10^{-31}\text{ kg} \qquad (2.2)$$

2.1.4 प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन की खोज

परिवर्तित कैथोड किरण नलिका में किए गए विद्युत् विसर्जन से धनावेशित कणों की खोज हुई, जिन्हें **कैनाल किरणें** भी कहा जाता है। इन धनावेशित कणों के अभिलक्षण निम्नलिखित हैं–

(i) कैथोड किरणों के विपरीत, धनावेशित कण कैथोड किरण नलिका में उपस्थित गैस की प्रकृति पर निर्भर करते हैं। ये साधारण धनावेशित गैसीय आयन होते हैं।

(ii) कणों के आवेश और द्रव्यमान का अनुपात उस गैस पर निर्भर करता है, जिससे ये उत्पन्न होते हैं।

(iii) कुछ धनावेशित कण विद्युत् आवेश की मूल इकाई के गुणक होते हैं।

(iv) चुंबकीय तथा विद्युत् क्षेत्रों में इन कणों का व्यवहार इलेक्ट्रॉन अथवा कैथोड किरण के लिए प्रेक्षित व्यवहार के विपरीत है।

सबसे छोटा और हल्का धन आयन हाइड्रोजन से प्राप्त हुआ था इसे **प्रोटॉन** कहते हैं। इस धनावेशित कण का पृथक्करण और लक्षण की पुष्टि सन् 1919 में हुई थी। बाद में परमाणु में एक वैद्युत उदासीन कण की आवश्यक्ता महसूस की गई। इस कण की खोज सन् 1932 में चैडविक ने बेरीलियम पर α कणों के प्रहार से की। जब प्रोटॉन के भार से कुछ अधिक भार वाले विद्युत् उदासीन कण निगर्मित हुए। उन्होंने इन कणों को **न्यूट्रॉन** कहा। इन मूल कणों के महत्त्वपूर्ण गुण सारणी 2.1 में दिए गए हैं।

2.2 परमाणु मॉडल

पूर्व भागों में बताए गए प्रयोगों से प्राप्त प्रेक्षणों से यह सुझाव मिला कि डाल्टन के अविभाज्य परमाणु में धनात्मक तथा ऋणात्मक आवेशों वाले अव-परमाणु (sub-atomic) कण होते हैं। इन आवेशित परमाणुओं के वितरण की व्याख्या करने के लिए विभिन्न परमाणु मॉडल प्रस्तावित किए गए। यद्यपि इनमें से हर मॉडल द्वारा कणों के स्थायित्व की व्याख्या नहीं की जा सकी। इनमें से दो मॉडल जे.जे. थॉमसन और अर्नेस्ट रदरफोर्ड द्वारा प्रस्तावित किए गए थे, जो इस प्रकार हैं–

2.2.1 परमाणु का थॉमसन मॉडल

सन् 1898 में जे.जे. थॉमसन ने प्रस्तावित किया कि परमाणु एक समान आवेशित गोला (त्रिज्या लगभग 10^{-10}m) होता है, जिसमें धनावेश समान रूप से वितरित रहता है। इसके ऊपर इलेक्ट्रॉन इस प्रकार स्थित होते हैं कि उससे स्थायी स्थिर वैद्युत व्यवस्था प्राप्त हो जाती है (चित्र 2.4)। इस मॉडल को विभिन्न

सारणी 2.1 मूल कणों के गुण

नाम	चिह्न	परम आवेश C	सापेक्ष आवेश	द्रव्यमान	द्रव्यमान	लगभग द्रव्यमान/u
इलेक्ट्रॉन	e	-1.6022×10^{-19}	–1	9.10939×10^{-31}	0.00054	0
प्रोटॉन	p	$+1.6022 \times 10^{-19}$	+1	1.67262×10^{-27}	1.00727	1
न्यूट्रॉन	n	0	0	1.67493×10^{-27}	1.00867	1

प्रकार के नाम दिए गए हैं। उदाहरणार्थ– प्लम पुडिंग (plum pudding)] रेज़िन पुडिंग (raisin pudding) अथवा तरबूज (watermelon) मॉडल। इस मॉडल में परमाणु के धनावेश को पुडिंग अथवा तरबूज के समान माना गया है, जिसमें इलेक्ट्रॉन क्रमशः प्लम अथवा बीज की तरह उपस्थित हैं। इस मॉडल का एक महत्त्वपूर्ण लक्षण यह है कि इसमें परमाणु का द्रव्यमान पूरे परमाणु पर समान रूप से बँटा हुआ माना गया है। यद्यपि यह मॉडल परमाणु की विद्युत् उदासीनता को स्पष्ट करता था, किंतु यह भविष्य के प्रयोगों के परिणामों के संगत नहीं पाया गया। थॉमसन को सन् 1906 में भौतिकी में गैसों की विद्युत् चालकता पर सैद्धांतिक एवं प्रायोगिक जाँच के लिए नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया।

धनात्मक गोला

इलेक्ट्रॉन

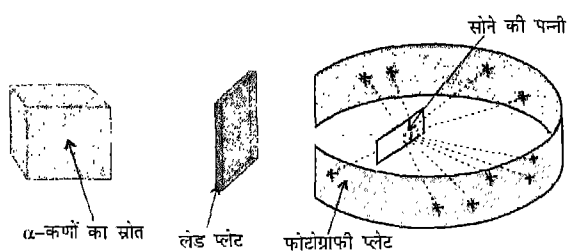
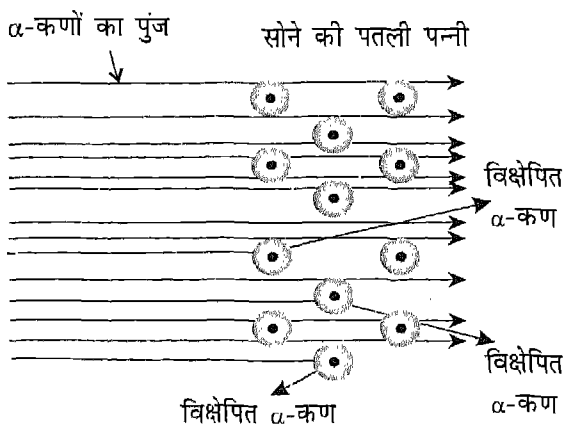
चित्र 2.4 परमाणु का थॉमसन मॉडल

19वीं सदी के दूसरे अर्धांश में विभिन्न प्रकार की किरणों की खोज हुई। विल्हेम रॉन्टजेन (Wilhem Roentgen, 1845-1923) ने सन् 1895 में दर्शाया कि कैथोड किरण नली में उपस्थित पदार्थ से टकराने पर इलेक्ट्रॉन ऐसी किरणें उत्पन्न करते हैं, जो कैथोड किरण नली के बाहर रखे प्रतिदीप्त (fluorescent) पदार्थ में प्रतिदीप्ति उत्पन्न कर सकते हैं। चूँकि रॉन्टजेन को इन किरणों की प्रकृति का पता नहीं था, अतः उन्होंने इन्हें X- किरणों का नाम दिया, जो आज भी प्रचलित है। ऐसा देखा गया कि इलेक्ट्रॉनों के अधिक घनत्व वाले धातु ऐनोड लक्ष्य से टकराने के कारण प्रभावी X-किरणें उत्पन्न होती हैं। X-किरणें विद्युत् तथा चुंबकीय क्षेत्रों से विक्षेपित (deflect) नहीं होती हैं। इन किरणों के पदार्थ में अति उच्च भेदनशक्ति (penetrating power) होती है। यही कारण है कि वस्तुओं के आंतरिक अध्ययन में इन किरणों का उपयोग होता है। इन किरणों की तरंग-दैर्ध्य (wavelength) बहुत कम होती है (0.1 nm) और वैद्युत-चुंबकीय व्यवहार दर्शाती हैं (खंड 2.3.1)।

हेनरी बैकुरल (Henri Becqueral 1852 –1908) ने देखा कि कुछ तत्त्व विकिरण का उत्सर्जन स्वयं करते हैं। उन्होंने इस परिघटना को **रेडियोऐक्टिवता** (radioactivity) कहा तथा बताया कि ऐसे तत्त्व **रेडियोऐक्टिव तत्त्व** कहलाते हैं। इस क्षेत्र को मेरी क्यूरी, पियरे क्यूरी रदरफोर्ड तथा फ्रेडरिक सोडी ने विकसित किया। इसमें तीन प्रकार की किरणों, α, β तथा γ का उत्सर्जन देखा गया। रदरफोर्ड ने पाया कि α किरणों में दो इकाई धनात्मक आवेश और चार इकाई परमाणु द्रव्यमान वाले उच्च ऊर्जा कण होते हैं। उन्होंने यह निष्कर्ष निकाला कि α कण हीलियम नाभिक होते हैं, क्योंकि दो इलेक्ट्रॉनों के साथ मिलकर α कण हीलियम गैस प्रदान करते हैं। β किरणें इलेक्ट्रॉनों के समान ऋणात्मक आवेश वाले कण होते हैं। γ किरणें X-किरणों के समान उच्च ऊर्जा विकिरण होती हैं, जिनकी प्रकृति उदासीन होती है और जिनका कोई कण नहीं होता। भेदन क्षमता सबसे कम α किरणों की, उसके बाद β किरणों (α कणों से 100 गुना अधिक) तथा सबसे अधिक γ किरणों की (α कणों से 1000 गुना अधिक) होती है।

2.2.2 रदरफोर्ड का नाभिकीय परमाणु मॉडल

रदरफोर्ड और उसके विद्यार्थियों ने (हंस गीगर और अर्नेस्ट मार्सडेन) ने बहुत सोने की पतली पन्नी (gold foil) पर α-कणों की बौछार की। रदरफोर्ड के प्रसिद्ध α-कण प्रकीर्णन प्रयोग को चित्र 2.5 में दिखाया गया है।

सोने की पतली पन्नी (100 nm मोटाई) पर एक रेडियोऐक्टिव स्रोत से उच्च ऊर्जा वाले अल्फा कणों को डाला गया। इस पतली पन्नी के आसपास वृत्ताकर प्रतिदीप्तिशील (fluorescent) जिंक सल्फाइड से बना स्क्रीन होता है। जब कोई अल्फा कण इस स्क्रीन से टकराता है, तो प्रकाश की स्फुरक्षणीदीप्ति (flash) उत्पन्न होती है।

(क) *रदरफोर्ड का प्रकीर्णन प्रयोग*

(ख) सोने की पन्नी का व्यवस्थात्मक चित्र

चित्र 2.5 *रदरफोर्ड के प्रकीर्णन प्रयोग का रेखांकित चित्र। जब सोने की एक पतली पन्नी पर अल्फा (α) कणों की बौछार (shot) की जाती है, तो उसमें से अधिकांश कण प्रभावित हुए बिना पत्ती को पार कर जाते हैं, जबकि कुछ का विक्षेपण हो जाता है।*

प्रकीर्णन अनुप्रयोग के परिणाम काफी अनपेक्षित थे। थॉमसन के परमाणु मॉडल के अनुसार पत्ती में उपस्थित सोने के प्रत्येक परमाणु का द्रव्यमान पूरे परमाणु पर एक समान रूप से बँटा हुआ होना चाहिए। अल्फा कणों में ऊर्जा इतनी अधिक होती है कि वे द्रव्यमान के ऐसे समान वितरण से भी सीधे पार कर जाएँगे। उन्हें अपेक्षा थी कि पत्ती से टकराने के बाद कणों की गति धीमी हो जाएगी और उनकी दिशा बहुत कम कोण से बदल जाएगी। उन्होंने देखा कि–

(i) अधिकांश अल्फा कण सोने की पत्ती से विक्षेपित हुए बिना निकल गए।

(ii) अल्फा कणों का कम अंश बहुत कम कोण से विक्षेपित हुआ।

(iii) बहुत ही थोड़े कण (20000 में से 1) पीछे की ओर लौटे अर्थात् लगभग 180° के कोण से उनका विक्षेपण हुआ।

इन प्रेक्षणों के आधार पर रदरफोर्ड ने परमाणु की संरचना के बारे में निम्नलिखित निष्कर्ष निकाले–

(i) परमाणु के अंदर अधिकांश स्थान रिक्त होता है, क्योंकि अधिकांश अल्फा कण सोने की पन्नी को पार कर जाते हैं।

(ii) कुछ ही धनावेशित α कण विक्षेपित होते हैं। यह विक्षेपण अवश्य ही अत्यधिक प्रतिकर्षण बल (repulsive force) के कारण होगा। इससे यह पता चलता है कि थॉमसन के विचार के विपरीत परमाणु के अंदर धनावेश समान रूप से बँटा हुआ नहीं है। धनावेश बहुत कम आयतन के अंदर संकेंद्रित होना चाहिए, जिससे धनावेशित अल्फा कणों का प्रतिकर्षण और विक्षेपण हुआ हो।

(iii) रदरफोर्ड ने गणना करके दिखाया कि नाभिक का आयतन, परमाणु के कुल आयतन की तुलना में अत्यंत कम (नगण्य) होता है। परमाणु की त्रिज्या लगभग 10^{-10} m होती है, जबकि नाभिक की त्रिज्या लगभग 10^{-15} m होती है। आकार के इस अंतर का अंदाज इस बात से लगाया जा सकता है कि यदि नाभिक को क्रिकेट की गेंद जितना माना जाए, तो परमाणु की त्रिज्या लगभग 5 km होगी।

ऊपर दिए गए प्रेक्षणों और परिणामों के आधार पर रदरफोर्ड ने परमाणु का नाभिकीय मॉडल प्रस्तुत किया। इस मॉडल के अनुसार–

(i) परमाणु का धनावेश तथा अधिकांश द्रव्यमान एक अति अल्प क्षेत्र में केंद्रित था। परमाणु के इस अति अल्प भाग को रदरफोर्ड ने 'नाभिक' कहा।

(ii) नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉन वृत्ताकार पथों, जिन्हें **कक्षा** (orbit) कहा जाता है, में बहुत तेजी से घूमते हैं। अतः रदरफोर्ड का परमाणु मॉडल सौरमंडल से मिलता-जुलता है, जिसमें सूर्य नाभिक के समान होता है और ग्रह गतिमान इलेक्ट्रॉन के समान होते हैं।

(iii) इलेक्ट्रॉन और नाभिक आपस में आकर्षण के स्थिर वैद्युत् बलों के द्वारा बँधे रहते हैं।

2.2.3 परमाणु संख्या तथा द्रव्यमान संख्या

नाभिक का धनावेश उसके प्रोटॉनों के कारण होता है। जैसा पहले स्थापित हो चुका है, प्रोटॉन पर आवेश इलेक्ट्रॉन के आवेश के बराबर, लेकिन विपरीत चिह्न का होता है। इसका अर्थ यह है कि नाभिक में उपस्थित प्रोटॉनों की संख्या परमाणु संख्या (Z) के बराबर होती है अर्थात् प्रोटॉनों की संख्या हाइड्रोजन नाभिक में 1 और सोडियम में 11 होती है, अतः इनका परमाणु क्रमांक क्रमशः 1 तथा 11 होगा। परमाणु को उदासीन बनाए रखने के लिए उसमें इलेक्ट्रॉनों की संख्या, प्रोटॉनों की संख्या (परमाणु संख्या Z) के बराबर होगी। उदाहरणार्थ– हाइड्रोजन तथा सोडियम परमाणु में इलेक्ट्रॉनों की संख्या क्रमशः 1 तथा 11 होती है।

***परमाणु संख्या* (Z) = परमाणु के नाभिक में प्रोटॉनों की संख्या = उदासीन परमाणु में इलेक्ट्रॉनों की संख्या** (2.3)

नाभिक का धनावेश उसके प्रोटॉनों के कारण होता है, परंतु नाभिक का द्रव्यमान प्रोटॉनों तथा कुछ अन्य उदासीन कणों (जिसमें प्रत्येक का द्रव्यमान प्रोटॉन के द्रव्यमान के लगभग बराबर होता है) के कारण होता है। इस उदासीन कण को **न्यूट्रॉन** (n) कहते हैं। नाभिक में उपस्थित प्रोटॉनों और न्यूट्रॉनों को **न्यूक्लिऑन्स** (nucleons) कहते हैं। न्यूक्लिऑनों की कुल संख्या को परमाणु की द्रव्यमान संख्या (A) कहते हैं।

द्रव्यमान संख्या (A) = **प्रोटॉन की संख्या (Z)+ न्यूट्रॉन की संख्या** (n) (2.4)

2.2.4 समस्थानिक एवं समभारिक

किसी भी परमाणु के संघटन को तत्त्व के प्रतीक (X) द्वारा दर्शाया जा सकता है, जिसमें बाईं ओर एक पूर्व-लग्न लिखा जाता है, जो परमाणु द्रव्यमान संख्या (A) होती है। बाईं ओर ही अनुलग्नक के रूप में परमाणु संख्या (Z) लिखी जाती है, अर्थात् $^{A}_{Z}X$ समभारिक समान द्रव्यमान संख्या, परंतु भिन्न परमाणु संख्या के परमाणु होंगे; उदाहरणार्थ– $^{14}_{6}C$ तथा $^{14}_{7}N$। समस्थानिक वह परमाणु होते हैं, जिनकी परमाणु संख्या (Z) समान एवं द्रव्यमान संख्या (A) भिन्न होती है। दूसरे शब्दों में, समीकरण 2.4 के अनुसार, यह स्पष्ट है कि समस्थानिकों में अंतर का कारण नाभिक में उपस्थित भिन्न-भिन्न न्यूट्रॉनों की संख्या है। उदाहरण के लिए फिर से हाइड्रोजन परमाणु को लें। 99.985% हाइड्रोजन परमाणुओं में केवल एक प्रोटॉन होता है, जिसे **प्रोटियम** ($^{1}_{1}H$) कहते हैं। शेष हाइड्रोजन परमाणु में दो समस्थानिक होते हैं– **ड्यूटेरियम** ($^{2}_{1}D$, **0.015%**), जिसमें 1 प्रोटॉन तथा 1 न्यूट्रॉन होता है और **ट्राइटियम (Tritium,** $^{3}_{1}T$**)**, जिसमें 1 प्रोटॉन तथा 2 न्यूट्रॉन होते हैं। ट्राइटियम पृथ्वी में लेश मात्रा में पाया जाता है। समस्थानिकों के कुछ अन्य उदाहरण भी हैं; जैसे– कार्बन, जिसमें 6 प्रोटॉनों के अलावा 6,7 तथा 8 न्यूट्रॉन ($^{12}_{6}C$, $^{13}_{6}C$, $^{14}_{6}C$) होते हैं; क्लोरीन परमाणु, जिसमें 17 प्रोटॉनों के अलावा 18 तथा 20 न्यूट्रॉन ($^{35}_{17}Cl$, $^{37}_{17}Cl$) होते हैं।

समस्थानिकों के विषय में अंतिम महत्त्वपूर्ण बात यह है कि परमाणुओं के रासायनिक गुण इलेक्ट्रॉनों की संख्या द्वारा नियंत्रित होते हैं, जो नाभिक में प्रोटॉनों की संख्या द्वारा निर्धारित होती है। नाभिक में रासायनिक गुणों पर न्यूट्रॉनों की संख्या का प्रभाव बहुत कम होता है। अतः रासायनिक अभिक्रियाओं में सभी समस्थानिक एक सा व्यवहार दर्शाते हैं।

उदाहरण 2.1

$^{80}_{35}Br$ में प्रोटॉनों, न्यूट्रॉनों तथा इलेक्ट्रॉनों की संख्या का परिकलन कीजिए।

हल

यहाँ $^{80}_{35}Br$, Z = 35, A = 80, स्पीशीज़ उदासीन है।
प्रोटॉनों की संख्या = इलेक्ट्रॉनों की संख्या = Z = 35
न्यूट्रॉनों की संख्या = 80 – 35 = 45 (समीकरण 2.4)

उदाहरण 2.2

किसी स्पीशीज़ में इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉनों की संख्या क्रमशः 18, 16 तथा 16 है। इसका प्रयुक्त प्रतीक लिखिए।

हल

परमाणु संख्या-प्रोटॉनों की संख्या = 16
यह तत्त्व सल्फर (S) है।

परमाणु द्रव्यमान संख्या = प्रोटॉनों की संख्या

+ न्यूट्रॉनों की संख्या

= 16 + 16 = 32

यह स्पीशीज़ उदासीन नहीं है, क्योंकि प्रोटॉनों की संख्या इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बराबर नहीं है। यह एक ऋणायन (ऋणावेशित) है, जिसका आवेश इलेक्ट्रॉनों के आधिक्य के बराबर है = (18 – 16 = 2) इसका प्रतीक $^{32}_{16}S^{2-}$ है।

नोट : $^{A}_{Z}X$ संकेत का प्रयोग करने से पहले यह पता कर लें कि ये स्पीशीज़ उदासीन परमाणु हैं अथवा धनायन या ऋणायन हैं। यदि यह उदासीन परमाणु है, तो समीकरण (2.3) मान्य है, जिसमें

प्रोटॉनों की संख्या = इलेक्ट्रॉनों की संख्या = परमाणु संख्या होती है। यदि स्पीशीज़ एक आयन है, तो यह निर्धारित कीजिए कि प्रोटॉनों की संख्या इलेक्ट्रॉनों की संख्या से अधिक है तो केटायन (धनायन) और कम है, तो ऐनायन (ऋणायन) होगा। न्यूट्रॉनों की संख्या हमेशा A – Z से दी जाती है, चाहे स्पीशीज़ उदासीन हो अथवा आयन हो।

2.2.5 रदरफोर्ड मॉडल के दोष

रदरफोर्ड का नाभिकीय मॉडल सौरमंडल का एक छोटा रूप था, जिसमें नाभिक को भारी सूर्य की तरह और इलेक्ट्रॉनों को हल्के ग्रहों की तरह सोचा गया था तथा यह माना गया था कि इलेक्ट्रॉन और नाभिक के बीच कूलॉम बल (kq_1q_2/r^2) होता है, जहाँ q_1 और q_2 आवेश, r उन आवेशों के मध्य की दूरी और k आनुपातिकता स्थिरांक है। कूलॉम बल गणितीय रूप में गुरुत्वाकर्षण बल $\left(G.\frac{m_1m_2}{r^2}\right)$ के समान होता है, जहाँ m_1 और m_2 द्रव्यमान, r उन द्रव्यमानों के बीच की दूरी और G गुरुत्वाकर्षण स्थिरांक होता है। जब सौरमंडल पर चिरसम्मत यांत्रिकी* को लागू किया जाता है तो पता चलता है कि ग्रह सूर्य के चारों ओर निश्चित कक्षाओं में घूमते हैं। इस सिद्धांत से ग्रहों की कक्षाओं के बारे में सही-सही गणना की जा सकती है, जो प्रायोगिक मापन से मेल खाती है। सौरमंडल और नाभिकीय मॉडल में समानता से यह पता चलता है कि इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारों ओर निश्चित कक्षाओं में गति करते हैं, परंतु जब कोई पिंड किसी कक्षा में गति करता है, तो इसमें त्वरण (acceleration) होना चाहिए (यदि पिंड स्थिर वेग से किसी कक्षा में गति कर रहा हो, तो भी दिशा परिवर्तन के कारण उसमें त्वरण होना चाहिए)। अत: नाभिकीय मॉडल में कक्षाओं में घूमते ग्रहों की तरह इलेक्ट्रॉन का भी त्वरण होना चाहिए। मैक्सवेल के विद्युत् चुंबकीय सिद्धांत के अनुसार, त्वरित आवेशित कणों को विद्युत्-चुंबकीय विकिरण का उत्सर्जन करना चाहिए (ग्रहों के साथ ऐसा इसलिए नहीं होता है, क्योंकि वे आवेशित नहीं होते हैं)। इसलिए किसी कक्षा में उपस्थित इलेक्ट्रॉन से विकिरण उत्सर्जित होगा। इस विकिरण के लिए ऊर्जा इलेक्ट्रॉनिक गति से प्राप्त होगी। इस प्रकार कक्षा (orbit) छोटी होती जाएगी। गणनाओं से यह पता चलता है कि इलेक्ट्रॉन को सर्पिल (spiral) करते हुए नाभिक में पहुँचने में $10^{-8}s$ लगेंगे, किंतु वास्तव में ऐसा नहीं होता है। इस प्रकार यदि इलेक्ट्रॉन की गति का चिरसम्मत यांत्रिकी तथा विद्युत्-चुंबकीय सिद्धांत के अनुसार वर्णन किया जाए, तो रदरफोर्ड का परमाणु मॉडल किसी परमाणु के स्थायित्व की व्याख्या नहीं कर पाता है। आप यह पूछ सकते हैं कि यदि कक्षाओं में इलेक्ट्रॉनों की गति से परमाणु अस्थायी हो जाता है, तो क्यों नहीं हम इलेक्ट्रॉनों को नाभिक के चारों ओर स्थिर मान लेते हैं? यदि इलेक्ट्रॉनों को स्थिर माना जाता है, तो अत्यधिक घनत्व वाले नाभिक और इलेक्ट्रॉनों के बीच स्थिर वैद्युत आकर्षण इन इलेक्ट्रॉनों को नाभिक की ओर खींच लेगा, जिससे थॉमसन परमाणु मॉडल का एक लघु रूप प्राप्त होगा।

रदरफोर्ड के परमाणु मॉडल का एक दूसरा गंभीर दोष यह है कि यह परमाणुओं की इलेक्ट्रॉनिक संरचना के बारे में कुछ भी वर्णन नहीं करता है, अर्थात् इससे यह पता नहीं चलता है कि ये इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारों ओर किस प्रकार विद्यमान हैं और इनकी ऊर्जा क्या है?

2.3 बोर के परमाणु मॉडल के विकास की पृष्ठभूमि

ऐतिहासिक रूप में द्रव्य के साथ विकिरण की अन्योन्य क्रियाओं के अध्ययन से प्राप्त परिणामों से परमाणुओं एवं अणुओं की संरचना के संबंध में अत्यधिक सूचना प्राप्त हुई। नील बोर ने इन परिणामों का उपयोग करके रदरफोर्ड द्वारा प्रतिपादित मॉडल में सुधार किया। बोर के परमाणु मॉडल के विकास में दो बिंदुओं की अहम भूमिका रही है।

(i) विद्युत्-चुंबकीय विकिरण का द्वैत व्यवहार होना, जिसका

*चिरसम्मत यांत्रिकी सैद्धांतिक विज्ञान है, जो न्यूटन के 'गति के नियमों' पर आधारित है। यह स्थूल वस्तुओं के 'गति के नियमों' को समझाती है।

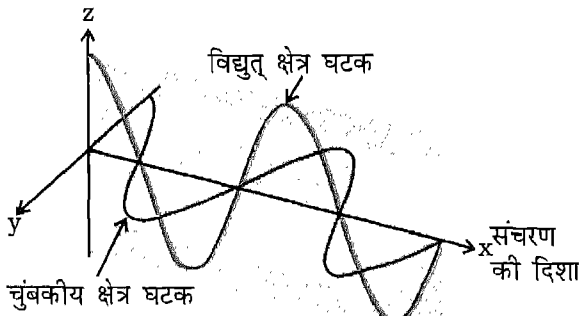
अर्थ यह है कि विकिरण तरंग तथा कण दोनों के गुण प्रदर्शित करते हैं।

(ii) परमाणु स्पेक्ट्रम से संबंधित प्रायोगिक परिणाम, जिनकी व्याख्या यह मान लेने से की जा सकी कि परमाणुओं में इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा के स्तर क्वांटित होते हैं। (खंड 2.4)

2.3.1 विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की तरंग प्रकृति

जेम्स मैक्सवेल (सन् 1870) ने सबसे पहले आवेशित पिंडों के बीच अन्योन्य क्रियाओं और स्थूल स्तर पर विद्युत् तथा चुंबकीय क्षेत्रों के व्यवहार की व्याख्या की। उसने यह सुझाव दिया कि विद्युत् आवेशित कणों को जब त्वरित किया जाता है, तो एकांतर विद्युत् एवं चुंबकीय क्षेत्र उत्पन्न होते हैं, जो विद्युत् एवं चुंबकीय क्षेत्र तरंगों (waves) के रूप में संचरित होते हैं, **जिन्हें विद्युत्-चुंबकीय तरंग अथवा विद्युत्-चुंबकीय विकिरण** कहते हैं।

प्रकाश विकिरण का एक रूप है, जिसकी जानकारी वर्षों पूर्व से है और पुरातन काल से इसकी प्रकृति के बारे में समझने की कोशिश की गई है। पूर्व में (न्यूटन) प्रकाश को कणों (कणिकाएँ, corpuscles) का बना हुआ माना जाता था। केवल 19वीं शताब्दी में प्रकाश की तरंग-प्रकृति प्रतिपादित हुई।

पहली बार मैक्सवेल ने बताया कि प्रकाश तरंगें दोलायमान विद्युत् तथा चुंबकीय व्यवहार से संबंधित होती हैं (चित्र 2.6), यद्यपि वैद्युत-चुंबकीय तरंग की गति की प्रकृति जटिल होती है, लेकिन हम यहाँ कुछ सामान्य गुणों पर विचार करेंगे।

चित्र 2.6 विद्युत्-चुंबकीय तरंग के विद्युत् तथा चुंबकीय क्षेत्र घटक। ये घटक समान तरंग-दैर्ध्य, आवृत्ति, गति तथा आयाम वाले होते हैं, किंतु वे एक दूसरे के लंबवत तलों में कंपन करते हैं।

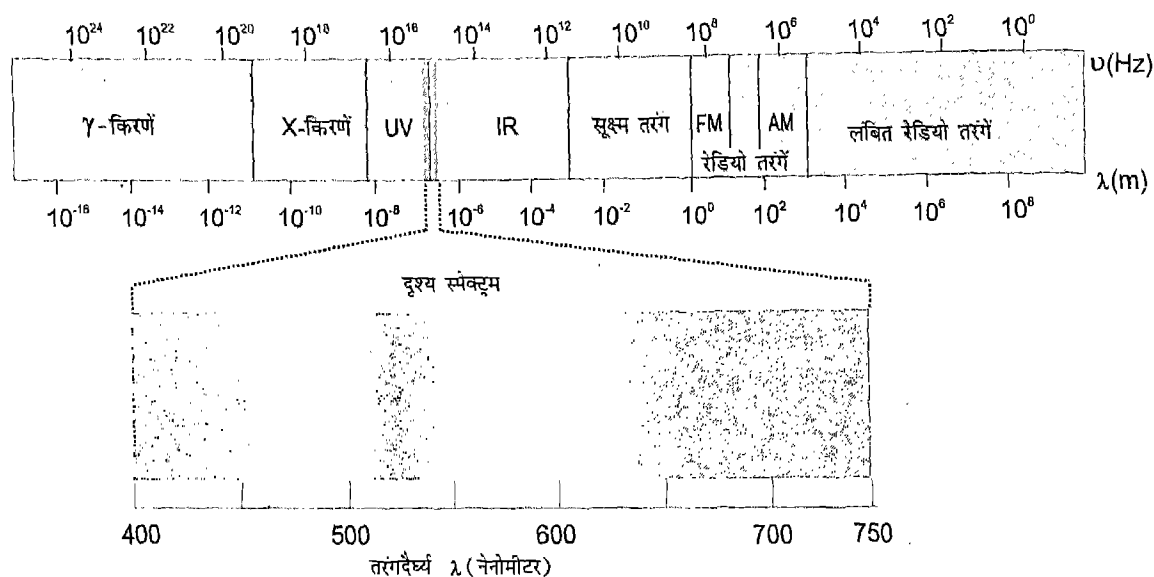
(i) दोलायमान आवेशित कणों द्वारा उत्पन्न विद्युत् तथा चुंबकीय क्षेत्र एक दूसरे के लंबवत होते हैं। ये दोनों तरंग के संचरण की दिशा के भी लंबवत् होते हैं। विद्युत्-चुंबकीय तरंग का एक सरल रूप चित्र 2.6 में दिखाया गया।

(ii) ध्वनि अथवा जल-तरंगों के विपरीत विद्युत्-चुंबकीय तरंगों को किसी माधयम की आवश्यकता नहीं होती और ये निर्वात में गति कर सकती हैं।

(iii) अब यह तथ्य अच्छी तरह स्थापित हो चुका है कि विद्युत्-चुंबकीय विकिरण कई प्रकार की होती हैं, जिनकी तरंग-दैर्ध्य या आवृत्ति एक दूसरे से भिन्न होती है। ये एक साथ मिलकर विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम बनाती हैं (चित्र 2.7)। स्पेक्ट्रम के भिन्न-भिन्न क्षेत्रों के भिन्न-भिन्न नाम हैं। कुछ उदाहरण हैं: रेडियो-आवृत्ति (radiofrequency) क्षेत्र, (10^6 Hz के लगभग), जिसका उपयोग प्रसारण में किया जाता है; सूक्ष्म तरंग (microwave) क्षेत्र, 10^2 Hz के लगभग), जिसका उपयोग रडार में किया जाता है; अवरक्त (infrared) क्षेत्र, (10^{13} Hz के लगभग), जिसका उपयोग गरम करने में होता है तथा पराबैंगनी (ultraviolet) क्षेत्र, 10^{16} Hz के लगभग, जो सूर्य की विकिरण का एक भाग होता है। लगभग 10^{15} Hz के थोड़े से क्षेत्र को साधारणतया दृश्य (visible) प्रकाश कहते हैं। केवल यही वह क्षेत्र है, जिसे हमारी आँखें देख (संसूचित कर) सकती हैं, अदृश्य क्षेत्रों को पहचानने के लिए विशेष प्रकार के यंत्रों की आवश्यकता होती है।

(iv) विद्युत्-चुंबकीय विकिरण को दर्शाने के लिए विभिन्न प्रकार के मात्रकों का उपयोग किया जाता है। इन विकिरणों को आवृत्ति (ν) तथा तरंग-दैर्ध्य (λ) द्वारा चारित्रित किया जाता है। आवृत्ति (ν) का SI मात्रक हेनरिक हर्ट्स के नाम पर हर्ट्स है (Hz,s^{-1})। इसको तरंगों की उस संख्या के रूप में परिभाषित किया जाता है, जो किसी बिंदु से प्रति सेकंड गुजरती है।

तरंग-दैर्ध्य के मात्रक लंबाई के मात्रक होने चाहिए। सामान्यत: इसकी माप मीटर (m) में होती है। चूँकि विद्युत्-चुंबकीय विकिरण में छोटी तरंग-दैर्ध्य की तरंगें होती हैं। इसके लिए छोटे मात्रकों की आवश्यकता होती है अत: चित्र 2.7 में विभिन्न तरंग-दैर्ध्यों अथवा आवृत्तियों वाली भिन्न-भिन्न प्रकार की विद्युत्-चुंबकीय विकिरणों को दिखाया गया है।

निर्वात में सभी प्रकार के विद्युत्-चुंबकीय विकिरण, चाहे उनकी तरंग-दैर्ध्य कुछ भी हो, एक समान गति, अर्थात् 3.0×10^8 m s^{-1} (2.997925×10^8 m s^{-1}) से चलते हैं।

चित्र 2.7 (क) विद्युत्-चुंबकीय विकिरण का स्पेक्ट्रम (ख) दृश्य स्पेक्ट्रम। पूरे स्पेक्ट्रम का एक छोटा सा भाग दृश्यक्षेत्र होता है

इस गति को **प्रकाश की गति** (speed of light) कहते हैं और c चिह्न से दर्शाते हैं। आवृत्ति (ν) तरंग-दैर्ध्य (λ) तथा प्रकाश के वेग (c) को निम्नलिखित समीकरण (2.5) द्वारा संबंधित करते हैं-

$$c = \nu\lambda \qquad (2.5)$$

तरंगों को बताने के लिए एक दूसरी राशि, तरंग-संख्या ($\bar{\nu}$) का उपयोग किया जाता है। प्रति इकाई लंबाई में, तरंग-दैर्ध्य की संख्या को **तरंग-संख्या** (wave number) कहते हैं। इसका मात्रक तरंग-दैर्ध्य के मात्रक का व्युत्क्रम अर्थात् m^{-1} होता है, लेकिन सामान्यत: प्रयोग होने वाला मात्रक cm^{-1} (SI मात्रक नहीं) है।

उदाहरण 2.3

ऑल इंडिया रेडियो (दिल्ली) का विविध भारती स्टेशन 1,368 KHz (किलो हर्ट्ज) की आवृत्ति पर प्रसारण करता है। संचारक (transmitter) द्वारा उत्सर्जित विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की तरंग-दैर्ध्य ज्ञात कीजिए। यह विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम के किस क्षेत्र से संबंधित है?

हल

तरंग-दैर्ध्य, $\lambda = \frac{c}{\upsilon}$

जहाँ c निर्वात् में विद्युत्-चुंबकीय विकिरण का वेग और υ आवृत्ति है। दिए गए मानों को प्रतिस्थापित करने पर

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$= \frac{3.00 \times 10^8 \, m\,s^{-1}}{1368 \text{ kHz}}$$

$$= \frac{3.00 \times 10^8 \, m\,s^{-1}}{1368 \times 10^3 \, s^{-1}}$$

$$= 219.3 \, m$$

यह रेडियो तरंग की अभिलाक्षणिक तरंग-दैर्ध्य है।

उदाहरण 2.4

दृश्य स्पेक्ट्रम के तरंग-दैर्ध्य का परास बैगनी (400 nm) से लाल (750 nm) तक है। इन तरंग-दैर्ध्यों को आवृत्तियों (Hz) में प्रकट कीजिए ($1 nm = 10^{-9} m$)।

हल

समीकरण 2.5 के अनुसार, बैगनी प्रकाश की आवृत्ति

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.00 \times 10^8 \, m\,s^{-1}}{400 \times 10^{-9} \, m}$$

$$= 7.50 \times 10^{14} \, Hz$$

लाल प्रकाश की आवृत्ति

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.00 \times 10^8 ms^{-1}}{750 \times 10^{-9} m} = 4.00 \times 10^{14} \, Hz$$

दृश्य स्पेक्ट्रम का परास आवृत्ति के रूप में 4.0×10^{14} से 7.0×10^{14} Hz तक है।

उदाहरण 2.5

5800 A° तरंग-दैर्ध्य वाले पीले विकिरण की (क) तरंग-संख्या और (ख) आवृत्ति की गणना कीजिए।

हल

(क) तरंग-संख्या ($\bar{\nu}$) की गणना

$$\lambda = 5800 Å = 5800 \times 10^{-8}\ cm$$
$$= 5800 \times 10^{-10}\ m$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{5800 \times 10^{-10}\ m}$$
$$= 1.724 \times 10^{6}\ m^{-1}$$
$$= 1.724 \times 10^{4}\ cm^{-1}$$

(ख) आवृत्ति (ν) की गणना

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{8}\ m\ s^{-1}}{5800 \times 10^{-10}\ m} = 5.172 \times 10^{14}\ s^{-1}$$

2.3.2 विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की कणीय प्रकृति : प्लांक का क्वांटम सिद्धांत

विवर्तन* (diffraction) तथा व्यतिकरण** (interference) जैसी कुछ प्रायोगिक परिघटनाओं को विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की तरंग प्रकृति द्वारा समझाया जा सकता है, लेकिन कुछ प्रेक्षणों को 19वीं शताब्दी के भौतिक विज्ञान (जो 'पारंपरिक भौतिकी' कहलाती है) के विद्युत्-चुंबकीय सिद्धांत की सहायता से भी वर्णित नहीं किया जा सकता है।

ये प्रेक्षण निम्नलिखित हैं–

(i) गरम पिंड से विकिरण का उत्सर्जन (कृष्णिका विकिरण black body radiation);

(ii) धातु की सतह से विकिरण के टकराने पर इलेक्ट्रॉनों का निष्कासन (प्रकाश-विद्युत् प्रभाव);

(iii) ठोसों में तापमान के फलन के रूप में ऊष्माधारिता का परिवर्तन;

(iv) विशेषकर हाइड्रोजन के संदर्भ में परमाणुओं में देखे गए रेखा स्पेक्ट्रम।

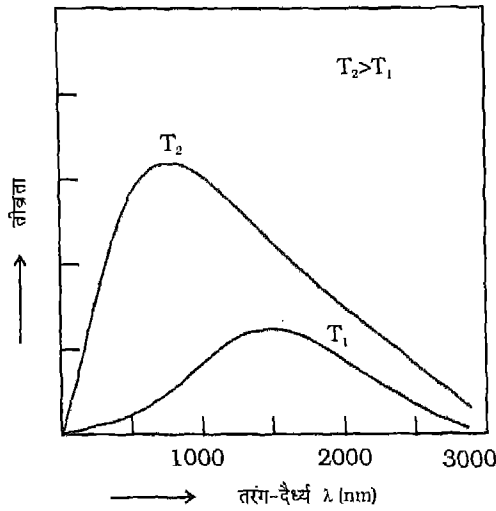
यह ध्यान देने वाली बात है कि सन् 1900 में मैक्स प्लांक द्वारा सबसे पहले कृष्णिका विकिरण की कोई ठोस व्याख्या की गई। यह निम्नलिखित है–

जब किसी ठोस पदार्थ को गरम किया जाता है, तब उससे विस्तृत परास वाले तरंग-दैर्ध्यों के विकिरण उत्सर्जित होते हैं। उदाहरण के लिए जब किसी लोहे की छड़ को भट्ठी में गरम करते हैं, तब इसका रंग पहले हल्का लाल होता है। जैसे-जैसे ताप बढ़ता जाता है, वैसे-वैसे वह अधिक लाल होता जाता है। जब इसे और गरम किया जाता है, तब इससे निकलने वाली विकिरण का रंग सफेद हो जाता है और जब ताप बहुत अधिक होता है, तब यह नीला हो जाता है। इसका अर्थ है कि ताप में वृद्धि के साथ-साथ उत्सर्जित विकिरण की आवृत्ति निम्न से उच्च होती जाती है। विद्युत्- चुंबकीय स्पेक्ट्रम में लाल रंग कम आवृत्ति वाले और नीला रंग अधिक आवृत्ति वाले क्षेत्र में होता है। एक ऐसा आदर्श पिंड जो हर प्रकार की आवृत्ति के विकिरणों को उत्सर्जित तथा अवशोषित करता है, कृष्णिका (black body) तथा इस पिंड से उत्सर्जित विकिरण को **कृष्णिका विकिरण** कहते हैं। कृष्णिका से उत्सर्जित विकिरण का यथार्थ (exact) आवृत्ति वितरण (आवृत्ति और तीव्रता के बीच विकिरण का आरेख) उसके ताप पर निर्भर करता है। दिए गए तापमान पर, उत्सर्जित विकिरण की तीव्रता तरंग-दैर्ध्य के कम होने के साथ बढ़ती है। यह एक तरंग-दैर्ध्य पर अधिकतम होती है, उसके बाद तरंग-दैर्ध्य के और कम होने पर वह घटनी शुरू होती है, जैसा चित्र 2.8 में दिखाया गया है।

प्रकाश के तरंग सिद्धांत के आधार पर उपरोक्त परिणामों की संतोषजनक व्याख्या नहीं की जा सकती। मैक्स प्लांक ने इसके लिए सुझाया कि परमाणु और अणु केवल विविक्त (discrete) मात्राओं में ऊर्जा उत्सर्जित (या अवशोषित) करते हैं, न कि अनवरत रूप में, जैसा पहले माना जाता था। विद्युत्-चुंबकीय विकिरण के रूप में ऊर्जा की जिस न्यूनतम मात्रा का उत्सर्जन (या अवशोषण) होता है, उसे प्लांक द्वारा **क्वांटम** (quantum) नाम दिया गया। विकिरण के एक क्वांटम की ऊर्जा (E) उसकी आवृत्ति (ν) के समानुपाती होती है। इसे समीकरण (2.6) द्वारा व्यक्त किया जाता है–

$$E = h\nu \qquad (2.6)$$

* किसी बाधा के आसपास तरंग के मुड़ने को **विवर्तन** कहते हैं।

** एक समान आवृत्ति वाली दो तरंगें मिलकर एक ऐसी तरंग देती हैं, जिसका त्रिविम में प्रत्येक बिंदु पर विक्षोभ, प्रत्येक तरंग के उस बिंदु पर विक्षोभ का बीजगणितीय या सदिश योग होता है। तरंगों का इस प्रकार का संयोजन **व्यतिकरण** कहलाता है।

चित्र 2.8 तरंग-दैर्ध्य तीव्रता संबंध

मैक्स प्लांक (1858-1947)

मैक्स प्लांक एक जर्मन भौतिकी वैज्ञानिक थे। उन्होंने सन् 1879 में म्युनिख विश्वविद्यालय से सैद्धांतिक भौतिकी में पी.एच.डी. की उपाधि ग्रहण की। वे सन् 1888 में बर्लिन विश्वविद्यालय के इंस्टिच्यूट ऑफ थियोरेटिकल फिजिक्स (Institute of theoretical Physics) में निदेशक नियुक्त किए गए। उनके द्वारा दिए गए क्वांटम सिद्धांत के लिए उन्हें सन् 1918 में भौतिकी में नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया। उन्होंने ऊष्मा-गतिकी और भौतिकी के अन्य क्षेत्रों में भी महत्त्वपूर्ण योगदान दिया।

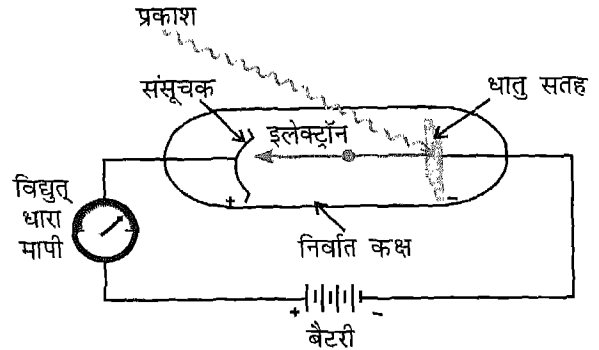
आनुपातिकता स्थिरांक, h, को **प्लांक स्थिरांक** कहा जाता है और उसका मान 6.626×10^{-34} Js होता है।

इस सिद्धांत के अनुसार, प्लांक कृष्णिका से विभिन्न तापों पर उत्सर्जित विकिरण के तीव्रता-वितरण की आवृत्ति अथवा तरंग-दैर्ध्य के फलन के रूप में व्याख्या कर सके।

प्रकाश-विद्युत् प्रभाव

सन् 1887 में एच. हर्ट्स ने एक बहुत ही दिलचस्प प्रयोग किया, जिसमें कुछ धातुओं (जैसे- पोटैशियम, रूबीडियम, सीजियम, इत्यादि) की सतह पर उपयुक्त आवृत्ति वाला प्रकाश डालने पर जैसा चित्र 2.9 में दिखाया गया है, इलेक्ट्रॉन निकलते हैं। इस परिघटना को **प्रकाश विद्युत् प्रभाव** कहते हैं। इस प्रयोग से प्राप्त परिणाम इस प्रकार हैं–

(i) धातु की सतह से प्रकाशपुंज के टकराते ही उस सतह से इलेक्ट्रॉन निकलते हैं, अर्थात् धातु की सतह से इलेक्ट्रॉन निष्कासन तथा सतह पर प्रकाशपुंज के टकराने के बीच कोई समय-अंतराल (time lag) नहीं होता।

(ii) निष्कासित इलेक्ट्रॉनों की संख्या प्रकाश की तीव्रता के समानुपाती होती है।

चित्र 2.9 प्रकाश विद्युत्-प्रभाव के अध्ययन के लिए उपकरण। एक निर्वात् कक्ष में एक धातु की साफ सतह पर एक निश्चित आवृत्ति वाली प्रकाश की किरण टकराती है। धातु से इलेक्ट्रॉन निष्कासित होते हैं। ये एक संसूचक द्वारा गिने जाते हैं, जो उनकी गतिज ऊर्जा का मापन करता है

(iii) प्रत्येक धातु के लिए एक अभिलाक्षणिक न्यूनतम आवृत्ति होती है, जिसे देहली आवृत्ति (threshold frequency) कहते हैं और जिससे कम आवृत्ति पर प्रकाश-विद्युत् प्रभाव प्रदर्शित नहीं होता है। $\nu > \nu_0$ आवृत्ति पर निष्कासित इलेक्ट्रॉनों की कुछ गतिज ऊर्जा होती है। गतिज ऊर्जा प्रयुक्त प्रकाश की आवृत्ति के बढ़ने के साथ बढ़ती है।

उपरोक्त सारे परिणामों की व्याख्या पारंपरिक भौतिकी के नियमों के आधार पर नहीं की जा सकी। उन नियमों के अनुसार, प्रकाश की किरण की ऊर्जा की मात्रा प्रकाश की तीव्रता पर निर्भर करती है। दूसरे शब्दों में, निष्कासित इलेक्ट्रॉनों की संख्या और उनसे संबंधित गतिज ऊर्जा की व्याख्या प्रकाश की तीव्रता से की जा सकती है। यद्यपि ऐसा देखा गया है कि निष्कासित इलेक्ट्रॉनों की संख्या प्रकाश की तीव्रता पर निर्भर करती है, लेकिन इन इलेक्ट्रॉनों की गतिज ऊर्जा तीव्रता पर निर्भर नहीं करती है। उदाहरण के लिए, पोटैशियम के टुकड़े पर यदि किसी भी तीव्रता का लाल रंग का प्रकाश [ν = (4.3 से 4.6) × 10^{14} Hz] कई घंटों तक डाला जाए, तो भी कोई प्रकाशिक इलेक्ट्रॉनों का निष्कासन नहीं होता है, परंतु जैसे ही पीले रंग का कम तीव्रता का प्रकाश ν = 5.1 से 5.2 × 10^{14} Hz पोटैशियम पर डाला जाता है, तो प्रकाश-विद्युत् प्रभाव दिखाई देता है। पोटैशियम धातु के लिए देहली आवृत्ति (ν_0) 5.0×10^{14} Hz है।

विद्युत्-चुंबकीय विकिरण के प्लांक के क्वांटम सिद्धांत का उपयोग करते हुए आइंस्टीन (1905) प्रकाश-विद्युत् प्रभाव को समझने में सफल हुए।

अल्बर्ट आइंस्टीन

(1879-1955)

जर्मनी में पैदा हुए अमेरिकी भौतिकी वैज्ञानिक अल्बर्ट आइंस्टीन विश्व के दो महान भौतिकी वैज्ञानिकों में से एक माने जाते हैं। (दूसरे वैज्ञानिक ईज़ाक न्यूटन थे)। सन् 1905 में, जब वे बर्ने में एक स्विस पेटेंट आफिस में तकनीकी सहायक थे, तब विशेष आपेक्षकीयता, ब्राउनी गति और प्रकाश-विद्युत् प्रभाव पर छपे उनके तीन शोध-पत्रों ने भौतिकी के विकास को बहुत प्रभावित किया। उन्हें सन् 1921 में प्रकाश-विद्युत् प्रभाव की व्याख्या के लिए भौतिकी में नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया।

धातु की सतह पर प्रकाश पुंज के टकराने को कणों (फोटॉनों) के पुंज का टकराना समझा जा सकता है। जब कोई पर्याप्त ऊर्जा वाला फोटॉन धातु के परमाणु के इलेक्ट्रॉन से टकराता है, तो वह इलेक्ट्रॉन को परमाणु से तुरंत बाहर निकाल देता है। फोटॉन की ऊर्जा जितनी अधिक होगी, उतनी ही ऊर्जा वह इलेक्ट्रॉन को देगा और निष्कासित इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा उतनी ही अधिक होगी। दूसरे शब्दों में, निष्कासित इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की आवृत्ति के समानुपाती होगी। चूँकि टकराने वाले फोटॉन की ऊर्जा $h\nu$ है और इलेक्ट्रॉन को निष्कासित करने के लिए आवश्यक न्यूनतम ऊर्जा $h\nu_0$(जिसे **कार्यफलन**, W_0 भी कहते हैं) ऊर्जा में अंतर $(h\nu - h\nu_0)$ फोटोइलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा में स्थानांतरित हो जाती है। ऊर्जा के संरक्षण (conservation of energy) के नियम का अनुसरण करते हुए निष्कासित इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा समीकरण 2.7 द्वारा दी जाती है।

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}m_e v^2 \qquad (2.7)$$

जहाँ m_e इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान है और v इसका वेग है। अंत में, अधिक तीव्रता वाले प्रकाश में फोटॉनों की संख्या अधिक होगी और परिणामस्वरूप निष्कासित इलेक्ट्रॉनों की संख्या भी उस प्रयोग की तुलना में अधिक होगी, जिसमें कम तीव्रता के प्रकाश का उपयोग किया गया है।

विद्युत्-चुंबकीय विकिरण का द्वैत व्यवहार

प्रकाश की कण समान प्रकृति ने वैज्ञानिकों के सामने असमंजस की स्थिति पैदा कर दी। एक तरफ तो इसने कृष्णिका विकिरण और प्रकाश-विद्युत् प्रभाव की संतोषजनक व्याख्या की, परंतु दूसरी तरफ यह प्रकाश की तरंग जैसे व्यवहार, जिससे विवर्तन, व्यतिकरण आदि परिघटनाओं की व्याख्या की जा सकती थी, के साथ युक्तिसंगत नहीं था। इस दुविधा को हल करने का एक ही उपाय था कि यह मान लिया जाए कि प्रकाश के कण और तरंग दोनों जैसे गुण होते हैं– अर्थात् प्रकाश का द्वैत व्यवहार होता है। प्रयोगों के आधार पर हम पाते हैं कि प्रकाश तरंग या कण के समान व्यवहार करता है। जब द्रव्य के साथ विकिरण की अन्योन्य क्रिया होती है, तब यह कण जैसे गुण प्रदर्शित करता है। जब विकिरण का संचरण होता है, तब यह तरंग जैसे गुण (व्यतिकरण और विवर्तन) दर्शाता है। द्रव्य और विकिरण की प्रचलित धाराओं को देखते हुए यह संकल्पना एकदम नई थी। लोगों को इसे स्वीकार करने में काफी समय लगा। जैसा आप आगे देखेंगे, कुछ सूक्ष्म कण (जैसे–इलेक्ट्रॉन) भी तरंगकण वाला द्वैत व्यवहार प्रदर्शित करते हैं

उदाहरण 2.6

5×10^{14} Hz आवृत्ति वाले विकिरण के एक मोल फोटॉन की ऊर्जा की गणना कीजिए।

हल

एक फोटॉन की ऊर्जा (E) निम्नलिखित समीकरण द्वारा दी जाती है–

$E = h\nu$

$h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s

$\nu = 5 \times 10^{14}\ s^{-1}$ (दिया गया)

$E = (6.626 \times 10^{-34}$ J s$) \times (5 \times 10^{14}\ s^{-1})$

$= 3.313 \times 10^{-19}$ J

एक मोल फोटॉनों की ऊर्जा

सारणी 2.2 कुछ धातुओं के लिए कार्यफलन के मान

धातु	Li	Na	K	Mg	Cu	Ag
W_0 /eV	2.42	2.3	2.25	3.7	4.8	4.3

$= (3.313 \times 10^{-19}\ J) \times (6.022 \times 10^{23}\ mol^{-1})$
$= 199.51\ kJ\ mol^{-1}$

उदाहरण 2.7

100 वॉट का एक बल्ब 400 nm वाली तरंग-दैर्ध्य का एकवर्णी प्रकाश उत्सर्जित करता है। बल्ब द्वारा प्रति सेकंड उत्सर्जित फोटॉनों की संख्या की गणना कीजिए।

हल

बल्ब की विद्युत्-शक्ति = 100 वॉट = $100\ Js^{-1}$
एक फोटॉन की ऊर्जा = $E = h\upsilon = hc/\lambda$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34}\ J\ s \times 3 \times 10^{8}\ m\ s^{-1}}{400 \times 10^{-9} m}$$

$= 4.969 \times 10^{-19} J$

उत्सर्जित फोटॉनों की संख्या

$$\frac{100\ J\ s^{-1}}{4.969 \times 10^{-19} J} = 2.012 \times 10^{20} s^{-1}$$

उदाहरण 2.8

जब 300 nm तरंग-दैर्ध्य का विकिरण सोडियम धातु की सतह पर टकराता है, तो $1.68 \times 10^{5} J\ mol^{-1}$ गतिज ऊर्जा वाले इलेक्ट्रॉन उत्सर्जित होते हैं। सोडियम के इलेक्ट्रॉन के निष्कासन के लिए कम से कम कितनी ऊर्जा आवश्यक होगी? किसी प्रकाशिक इलेक्ट्रॉन के उत्सर्जन के लिए अधिकतम तरंग-दैर्ध्य क्या होगी?

हल

300 nm फोटॉन की ऊर्जा (E) इस प्रकार दी जाती है–

$h\upsilon = hc / \lambda$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34}\ J\ s \times 3.0 \times 10^{8} m\ s^{-1}}{300 \times 10^{-9} m}$$

$= 6.626 \times 10^{-19} J$

एक मोल फोटॉनों की ऊर्जा

$= 6.626 \times 10^{-19}\ J \times 6.022 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

$= 3.99 \times 10^{5}\ J\ mol^{-1}$

सोडियम से एक मोल इलेक्ट्रॉनों के निष्कासन के लिए आवश्यक न्यूनतम ऊर्जा

$= (3.99 - 1.68)\ 10^{5}\ J\ mol^{-1}$

$= 2.31 \times 10^{5}\ J\ mol^{-1}$

एक इलेक्ट्रॉन के लिए आवश्यक न्यूनतम ऊर्जा

$$= \frac{2.31 \times 10^{5} J\ mol^{-1}}{6.022 \times 10^{23}\ electrons\ mol^{-1}}$$

$= 3.84 \times 10^{-19} J$

इसकी संगत तरंग-दैर्ध्य इस प्रकार होगी–

$$\therefore \lambda = \frac{hc}{E}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34} J\ s \times 3.0 \times 10^{8} m\ s^{-1}}{3.84 \times 10^{-19} J}$$

= 517nm (यह हरे रंग के प्रकाश से संबंधित है।)

उदाहरण 2.9

किसी धातु की देहली आवृत्ति ν_0, $7.0 \times 10^{14} s^{-1}$ है। यदि $\nu = 1.0 \times 10^{15}\ s^{-1}$ आवृत्ति वाला विकिरण धातु की सतह से टकराता है, तो उत्सर्जित इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा की गणना कीजिए।

हल

आइन्स्टीन के समीकरण के अनुसार गतिज ऊर्जा

$= \frac{1}{2} m_e v^2 = h(\nu - \nu_0)$

$= (6.626 \times 10^{-34}\ J\ s)$
$(1.0 \times 10^{15}\ s^{-1} - 7.0 \times 10^{14}\ s^{-1})$

$= (6.626 \times 10^{-34}\ J\ s)$
$(10.0 \times 10^{14}\ s^{-1} - 7.0 \times 10^{14}\ s^{-1})$

$= (6.626 \times 10^{-34}\ J\ s) \times (3.0 \times 10^{14}\ s^{-1})$

$= 1.988 \times 10^{-19}\ J$

2.3.3 क्वांटित* इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तरों के लिए प्रमाण : परमाण्विक स्पेक्ट्रा

प्रकाश की गति उस माध्यम की प्रकृति पर निर्भर करती है जिससे यह गुजरती है। एक माध्यम से दूसरे तक जाने पर प्रकाश की किरण अपने मूल पथ से मुड़ जाती है अथवा अपवर्तित (refract) हो जाती है।

प्रिज़्म में से सफेद प्रकाश की किरण को गुजारने से यह देखा गया कि कम तरंग-दैर्ध्य की तरंग लंबी तरंग-दैर्ध्य की तरंग की तुलना में अधिक झुक जाती है, क्योंकि साधारण सफेद प्रकाश में दृश्य परास में सभी तरंग-दैर्ध्यों वाली तरंगें होती हैं। सफेद प्रकाश की किरण रंगीन पट्टियों की एक श्रृंखला

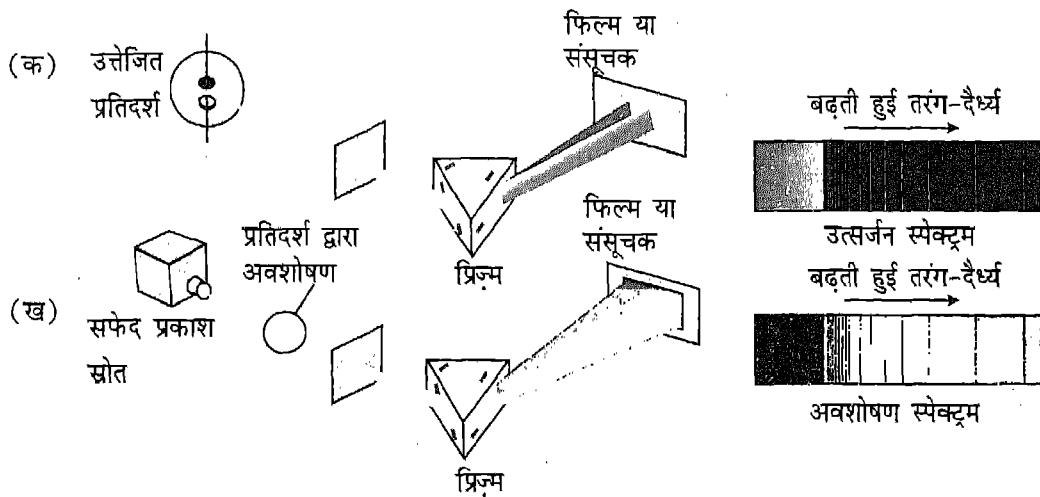
* किसी गुणधर्म के लिए विविक्त (discreat) मानों के प्रतिबंध को **क्वांटीकरण** कहते हैं।

में फैल जाती है, जिसे **स्पेक्ट्रम** (spectrum) कहते हैं। लाल रंग, जिसकी तरंग-दैर्ध्य सबसे अधिक होती है, का विचलन सबसे कम और सबसे कम तरंग-दैर्ध्य वाले बैगनी रंग का विचलन सबसे अधिक होता है। सफेद रंग का प्रकाश, जो हमें दिखाई देता है, के स्पेक्ट्रम का परास 7.50×10^{14}Hz के बैगनी रंग से लेकर 4×10^{14}Hz के लाल रंग तक होता है। इस स्पेक्ट्रम को सतत स्पेक्ट्रम (continuous spectrum) कहते हैं– सतत इसलिए, क्योंकि बैगनी रंग नीले रंग में और नीला रंग हरे रंग में मिलता है। अन्य रंगों के साथ भी ऐसा ही होता है। जब आकाश में इंद्रधनुष बनता है, तब भी ऐसा ही स्पेक्ट्रम दिखाई देता है। याद रखिए कि दृश्य प्रकाश विद्युत्-चुंबकीय विकिरण का एक बहुत छोटा भाग होता है (चित्र 2.7)। जब विद्युत्-चुंबकीय विकिरण द्रव्य के साथ अन्योन्य क्रिया करता है, तो परमाणु और अणु इस ऊर्जा का अवशोषण कर सकते हैं एवं उच्च ऊर्जा स्तर पर पहुँच जाते हैं। उच्च ऊर्जा स्तर पर ये अस्थायी अवस्था में होते हैं। ये जब कम ऊर्जा वाली अधिक स्थायी तलस्थ अवस्था में लौटते हैं, तो वे विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम के विभिन्न क्षेत्रों में विकिरण उत्सर्जित करते हैं।

उत्सर्जन तथा अवशोषण स्पेक्ट्रा

किसी पदार्थ से ऊर्जा अवशोषण के बाद उत्सर्जित विकिरण का स्पेक्ट्रम 'उत्सर्जन स्पेक्ट्रा' कहलाता है। परमाणु अणु या आयन विकिरण के अवशोषण पर उत्तेजित हो जाते हैं। उत्सर्जन स्पेक्ट्रम प्राप्त करने के लिए किसी प्रतिदर्श को गरम करके अथवा विकरणित करके ऊर्जा दी जाती है और जब प्रतिदर्श अवशोषित ऊर्जा को निष्कासित करता है, तो उत्सर्जित विकिरण की तरंग-दैर्ध्य (या आवृत्ति) को रिकॉर्ड कर लिया जाता है।

अवशोषण स्पेक्ट्रम उत्सर्जन स्पेक्ट्रम के फोटोग्राफीय निगेटिव की तरह होता है। जब एक सतत विकिरण को प्रतिदर्श पर डाला जाता है, तो वह विकिरण की कुछ तरंग-दैर्ध्य का अवशोषण कर लेता है। द्रव्य द्वारा अवशोषित विकिरण की संगत लुप्त तरंग-दैर्ध्य चमकीले सतत स्पेक्ट्रम में गहरे रंग की रेखाओं के रूप में प्रदर्शित होती है।

उत्सर्जन या अवशोषण स्पेक्ट्रम के अध्ययन को स्पेक्ट्रोमिती (spectroscopy) कहते हैं। जैसा ऊपर बताया गया है, दृश्य प्रकाश का स्पेक्ट्रम सतत होता है, क्योंकि उसमें दृश्य प्रकाश

*चित्र 2.10 (क) **परमाण्वीय उत्सर्जन** : हाइड्रोजन परमाणुओं (या किसी और तत्त्व) के उत्तेजित प्रतिदर्श द्वारा उत्सर्जित प्रकाश को एक प्रिज़्म से गुज़ारकर विविक्त तरंग-दैर्ध्यों की रेखाओं में पृथक किया जाता है। अतः उत्सर्जन स्पेक्ट्रम, जो पृथक तरंग-दैर्ध्यों का फोटोग्राफीय संसूचन होता है, को 'रेखा स्पेक्ट्रम' कहा जाता है। किसी निश्चित आकार के प्रतिदर्श में बहुत अधिक संख्या में परमाणु होते हैं। हालाँकि कोई एक परमाणु किसी एक समय पर एक ही उत्तेजित अवस्था में हो सकता है, किंतु परमाणुओं के समूह में सभी संभव उत्तेजित अवस्थाएँ होती हैं, जब ये परमाणु निम्न ऊर्जा-स्तर पर जाते हैं, तो उत्सर्जित प्रकाश से स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है। (ख) **परमाण्वीय अवशोषण:** जब सफेद प्रकाश को अनुत्तेजित हाइड्रोजन परमाणु से किसी रेखाछिद्र (slit) और फिर प्रिज़्म से गुजारा जाता है, तो प्राप्त प्रकाश में कुछ तरंग-दैर्ध्यों (जो चित्र 2.10 क में उत्सर्जित हुई थीं) की तीव्रता का अभाव हो जाता है। यह संसूचित स्पेक्ट्रम भी एक रेखा स्पेक्ट्रम होता है और उत्सर्जन स्पेक्ट्रम का फोटोग्राफीय निगेटिव होता है*

की लाल से बैंगनी तक सभी तरंग-दैर्ध्य उपस्थित होती हैं। इसके विपरीत गैस अवस्था में परमाणुओं का उत्सर्जन स्पेक्ट्रम लाल से बैंगनी तरंग-दैर्ध्यों में सतत् रूप से प्रदर्शित नहीं करता है, परंतु उनसे केवल विशेष तरंग-दैर्ध्यों वाला प्रकाश उत्सर्जित होता है, जिनके बीच में काले स्थान रहते हैं। ऐसे स्पेक्ट्रम को **रेखा स्पेक्ट्रम** अथवा **परमाण्वीय स्पेक्ट्रम** कहते हैं, क्योंकि उत्सर्जित विकिरण स्पेक्ट्रम में चमकीली रेखाओं के रूप में प्रदर्शित होता है (चित्र 2.10)।

इलेक्ट्रॉनिक संरचना के अध्ययन में रेखा-उत्सर्जन स्पेक्ट्रम का विशेष महत्त्व होता है। प्रत्येक तत्त्व का अपना एक विशेष रेखा-उत्सर्जन स्पेक्ट्रम होता है। रासायनिक विश्लेषणों में परमाणु स्पेक्ट्रम की अभिलाक्षणिक रेखाएँ अज्ञात परमाणुओं को पहचानने के लिए उसी प्रकार उपयोग में लाई जाती हैं, जिस प्रकार अंगुलियों के निशान मनुष्यों को पहचानने के लिए उपयोग में लाए जाते हैं। ज्ञात तत्त्व के परमाणुओं के उत्सर्जन स्पेक्ट्रम की रेखाओं का यथार्थ मिलान अज्ञात प्रतिदर्श की रेखाओं से तत्त्वों को पहचानने के लिए रॉबर्ट बुन्सेन (1811-1899) ने सर्वप्रथम किया।

रूबीडियम (Rb), सीज़ियम (Cs), थैलियम (Tl), इंडियम (In), गैलियम (Ga), और स्कैंडियम (Sc) आदि तत्त्वों की खोज तब हुई थी, जब उनके खनिजों का स्पेक्ट्रमी विश्लेषण किया गया था। सूर्य में हीलियम (He) तत्त्व की उपस्थिति भी स्पेक्ट्रमी विधि द्वारा ज्ञात की गई थी।

हाइड्रोजन का रेखीय स्पेक्ट्रम

जब हाइड्रोजन गैस में विद्युत् विसर्जन प्रवाहित किया जाता है, तब H_2 अणु वियोजित होकर उच्च ऊर्जा वाले हाइड्रोजन परमाणु देते हैं, जो विविक्त आवृत्तियों वाला विद्युत्-चुंबकीय विकिरण उत्सर्जित करते हैं। हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम में रेखाओं की कई श्रेणियाँ होती हैं, जिन्हें उनके आविष्कारकों के नाम से जाना जाता है। बामर ने सन् 1885 में प्रायोगिक प्रेक्षणों के आधार पर बताया कि यदि स्पेक्ट्रमी रेखाओं को तरंग-संख्या ($\bar{\nu}$) के रूप में में व्यक्त किया जाए, तो हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम की दृश्य-क्षेत्र की रेखाओं को निम्नलिखित सूत्र द्वारा दर्शाया जा सकता है–

$$\bar{\nu} = 109,677 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \text{cm}^{-1} \qquad (2.8)$$

जहाँ n एक पूर्णांक है, जिसका मान 3 या 3 से अधिक होता है, अर्थात् n = 3, 4, 5 ... होता है।

इस सूत्र द्वारा वर्णित रेखाओं को 'बामर श्रेणी' (Balmer series) कहा जाता है। हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम में केवल इसी श्रेणी की रेखाएँ विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम के दृश्य क्षेत्र में प्राप्त होती है। स्वीडन के एक स्पेक्ट्रमी वैज्ञानिक जोहान्स रिड्बर्ग ने बताया कि हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम की सभी श्रेणियों की रेखाएँ निम्नलिखित सूत्र द्वारा दर्शाई जा सकती है–

$$\bar{\nu} = 109,677 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \text{cm}^{-1} \qquad (2.9)$$

जहाँ n_1=1,2........है और $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2$......

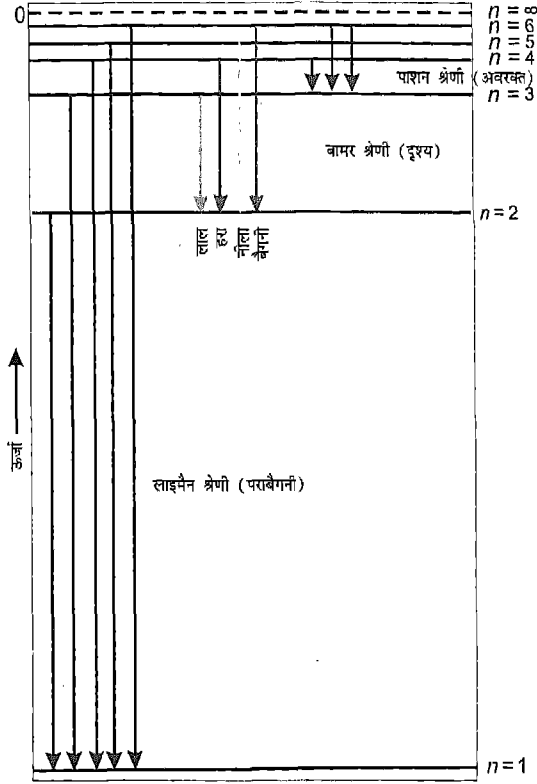
109,677 cm^{-1} के नाम को हाइड्रोजन का रिड्बर्ग स्थिरांक (Rydberg constant) कहते हैं n_1 = 1, 2, 3, 4 और 5 वाली रेखाओं की पाँच श्रेणियाँ क्रमशः लाइमैन (Lyman), बामर (Balmer), पाशन (Pashen), ब्रेकेट (Bracket) तथा फंड (Fund) श्रेणियाँ कहलाती हैं।

सारणी 2.3 में हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम की ये श्रेणियाँ दिखाई गई हैं। चित्र 2.11 में हाइड्रोजन परमाणु की लाइमैन, बामर और पाशन श्रेणियों के संक्रमणों को दिखाया गया है।

सारणी 2.3 परमाणु हाइड्रोजन की स्पेक्ट्रमी रेखाएँ

श्रेणी	n_1	n_2	स्पेक्ट्रमी क्षेत्र
लाइमैन	1	2,3....	पराबैंगनी
बामर	2	3,4....	दृश्य
पाशन	3	4,5....	अवरक्त
ब्रेकेट	4	5,6....	अवरक्त
फंड	5	6,7....	अवरक्त

हाइड्रोजन का रेखा स्पेक्ट्रम सभी तत्त्वों के रेखा स्पेक्ट्रम की तुलना में सबसे सरल होता है। भारी परमाणुओं का रेखा स्पेक्ट्रम अधिक जटिल होता है, परंतु सभी रेखा स्पेक्ट्रमों के कुछ लक्षण समान होते हैं। जैसे– (i) प्रत्येक तत्त्व का रेखा स्पेक्ट्रम विशेष प्रकार का होता है। (ii) प्रत्येक तत्त्व के रेखा स्पेक्ट्रम में नियमितता होती है।

अब यह प्रश्न उठता है कि एक जैसे इन लक्षणों का क्या कारण हो सकता है? क्या इनका संबंध इन तत्त्वों के परमाणुओं की इलेक्ट्रॉनिक संरचना से होता है? इस प्रकार के प्रश्नों के उत्तर जानना ज़रूरी है। हम आगे देखेंगे कि इन प्रश्नों के उत्तरों से हमें इन तत्त्वों के परमाणुओं की इलेक्ट्रॉनिक संरचना को समझने में सुविधा हुई।

चित्र 2.11 हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन के संक्रमण। (यहाँ संक्रमण की लाइमैन, बामर और पाशन श्रेणियाँ दिखाई गई हैं।

2.4 हाइड्रोजन परमाणु के लिए बोर मॉडल

हाइड्रोजन परमाणु की संरचना तथा इसके स्पेक्ट्रम के सामान्य लक्षणों की पहली मात्रात्मक व्याख्या नील्स बोर ने सन् 1913 में की। यद्यपि यह सिद्धांत आधुनिक क्वांटम यांत्रिकी नहीं था, तथापि परमाणु संरचना तथा स्पेक्ट्रा में कई बातों को तर्कसंगत

नील बोर
(1885-1962)

डेनिश भौतिकी वैज्ञानिक नील बोर ने सन् 1911 में कोपेनहेगेन विश्वविद्यालय से पीएच.डी. की उपाधि ग्रहण की। उसके बाद उन्होंने जे.जे टॉमसन और अर्नेस्ट रदरफोर्ड के साथ एक वर्ष बिताया। सन् 1913 में वे कोपेनहेगेन लौटे, जहाँ वे जीवनपर्यंत रहे। यहाँ 1920 में इंस्टिच्यूट ऑफ थियोरेटिकल फिजिक्स के निदेशक बने। प्रथम विश्वयुद्ध के बाद बोर ने परमाणु ऊर्जा के शांतिपूर्ण उपयोगों के लिए उत्साहपूर्वक कार्य किया। उन्हें सन् 1957 में 'Atoms for Peace' सम्मान प्राप्त हुआ। सन् 1922 में बोर को भौतिकी में नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया।

रूप से समझाने में इसका उपयोग किया जा सकता है। बोर का मॉडल निम्नलिखित अभिगृहीतों पर आधारित है–

(i) हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन, नाभिक के चारों तरफ निश्चित त्रिज्या और ऊर्जा वाले वृत्ताकार पथों में घूम सकता है। इन वृत्ताकार पथों को हम कक्षा या स्थायी अवस्था या अनुमत ऊर्जा स्तर कहते हैं। ये कक्षाएँ नाभिक के चारों ओर संकेंद्रीय रूप में व्यवस्थित होती हैं।

(ii) कक्षा में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा समय के साथ नहीं परिवर्तित होती है, तथापि कोई इलेक्ट्रॉन निम्न स्थायी स्तर से उच्च स्थायी स्तर पर तब जाएगा, जब वह आवश्यक ऊर्जा का अवशोषण करेगा अथवा इलेक्ट्रॉन के उच्च स्थायी स्तर से निम्न स्तर पर आने के बाद ऊर्जा का उत्सर्जन होगा (समीकरण 2.16)। ऊर्जा-परिवर्तन सतत् तरीके से नहीं होता है।

कोणीय संवेग

जिस प्रकार द्रव्यमान (m) और रैखिक वेग (v) का गुणनफल रैखिक संवेग होता है, उसी प्रकार कोणीय संवेग (angular momentum) जड़त्व आघूर्ण (I) ओर कोणीय वेग (ω) का गुणनफल होता है। m_e द्रव्यमान वाले इलेक्ट्रॉन के लिए, जो नाभिक के चारों ओर (r) त्रिज्या की वृत्ताकार कक्षा में घूम रहा है।

कोणीय संवेग $= I \times \omega$

क्योंकि $I = m_e r^2$ और $\omega = v/r$ जहाँ v रैखिक वेग है

अत: कोणीय संवेग $= m_e r^2 \times v/r = m_e vr$

(iii) ΔE के अंतर वाली दो स्थायी अवस्थाओं के संक्रमण के समय अवशोषित अथवा उत्सर्जित विकिरण को निम्नलिखित रूप में दिया जा सकता है–

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h} \qquad (2.10)$$

जहाँ E_1 तथा E_2 क्रमश: निम्न और उच्च अनुमत ऊर्जा अवस्थाएँ हैं। इस समीकरण को **बोर का आवृत्ति का नियम** कहा जाता है।

(iv) एक इलेक्ट्रॉन का कोणीय संवेग दी हुई स्थायी अवस्था में इस समीकरण के द्वारा दर्शाया जा सकता है–

$$m_e vr = \frac{nh}{2\pi} \quad n = 1,2,3..... \qquad (2.11)$$

अत: एक इलेक्ट्रॉन केवल उन्हीं कक्षों में घूम सकता है, जिनमें कोणीय संवेग का मान $h/2\pi$ का पूर्णांक गुणक होगा। यही कारण है कि कुछ निश्चित कक्ष ही अनुमत होते हैं। बोर

की स्थायी अवस्थाओं की ऊर्जाओं के विचलन के विषय में दी गई विस्तृत जानकारी काफी जटिल है। अत: उसे आगे की कक्षाओं में समझाया जाएगा। बोर सिद्धांत के अनुसार हाइड्रोजन परमाणु के लिए–

(क) इलेक्ट्रॉन के लिए स्थायी अवस्थाओं को $n = 1,2,3...$ के द्वारा व्यक्त किया गया है। इन पूर्णांकों को **मुख्य क्वांटम संख्या** (principal quantum number) कहा जाता है (खंड 2.6.2)।

(ख) स्थायी अवस्थाओं की त्रिज्याओं को निम्नलिखित रूप में प्रदर्शित किया जाता है–

$$r_n = n^2 a_0 \qquad (2.12)$$

जहाँ $a_0 = 52.9$ pm इस प्रकार पहली स्थायी अवस्था, जिसे 'बोर त्रिज्या' कहा जाता है, की त्रिज्या 52.9 pm होती है। साधारणतया हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन इसी कक्षा ($n = 1$) में पाया जाता है। n के बढ़ने के साथ r का मान बढ़ता है। दूसरे शब्दों में, इलेक्ट्रॉन नाभिक से दूर उपस्थित होता है।

(ग) इलेक्ट्रॉन से संबंधित सबसे महत्त्वपूर्ण गुण स्थायी अवस्था की ऊर्जा है। इसे निम्नलिखित सूत्र द्वारा दिया जाता है–

$$E_n = -R_H\left(\frac{1}{n^2}\right) \qquad \text{जहाँ } n = 1,2,3.... \qquad (2.13)$$

जहाँ R_H को रिड्बर्ग स्थिरांक, (Rydberg constant) कहते हैं। इसका मान $2.18 \times 10^{-18} J$ होता है। निम्नतम अवस्था, जिसे 'तलस्थ अवस्था' (ground state) भी कहते हैं, की ऊर्जा $E_1 = -2.18 \times 10^{-18} (\frac{1}{1^2}) = -2.18 \times 10^{-18} J$ है। $n = 2$ वाली स्थायी अवस्था के लिए ऊर्जा $E_2 = -2.18 \times 10^{-18} J (\frac{1}{2^2}) = -0.545 \times 10^{-18}$ J. होगी। चित्र 2.11 में हाइड्रोजन परमाणु की विभिन्न स्थायी अवस्थाओं में ऊर्जा-स्तरों की ऊर्जाओं को दिखाया गया है। इसको 'ऊर्जा स्तर आरेख' कहा जाता है।

जब इलेक्ट्रॉन नाभिक के प्रभाव से मुक्त होता है, तब ऊर्जा का मान शून्य लिया जाता है। ऐसी स्थिति में इलेक्ट्रॉन मुख्य संख्या $n = \infty$ की स्थायी अवस्था से संबंधित होता है तथा **आयनित हाइड्रोजन परमाणु** कहलाता है। जब इलेक्ट्रॉन नाभिक द्वारा आकर्षित होता है तथा n कक्षा में उपस्थित होता है, तब ऊर्जा का उत्सर्जन होता है और इसकी ऊर्जा निम्न हो जाती है। समीकरण (2.13) में ऋण चिह्न इसी कारण होता है और इसकी शून्य ऊर्जा की संदर्भ अवस्था तथा $n = \infty$ के संबंध में इसके स्थायित्व को दर्शाता है।

हाइड्रोजन परमाणु के लिए ऋणात्मक इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा (E_n) का क्या अर्थ है?

हाइड्रोजन परमाणु में हर संभव कक्षा में इलेक्ट्रॉन के मान में ऋण चिह्न होता है (समीकरण 2.13)। यह ऋण चिह्न क्या दर्शाता है? इस ऋण चिह्न का अर्थ यह है कि परमाणु में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा स्थिर अवस्था में स्वतंत्र इलेक्ट्रॉन से कम है। स्थिर (rest) अवस्था में स्वतंत्र इलेक्ट्रॉन वह इलेक्ट्रॉन होता है, जो नाभिक से अनंत दूरी पर हो। इसकी ऊर्जा को शून्य मान लिया जाता है। गणित में इसका अर्थ यह है कि समीकरण (2.13) में $n = \infty$ रखा जाए, जिससे $E_\infty = 0$ प्राप्त होता है। जैसे ही इलेक्ट्रॉन नाभिक के पास आता है (जैसे– n घटता है), वैसे ही E_n का निरपेक्ष मान बढ़ता जाता है और यह अधिक ऋणात्मक होता जाता है। जब $n = 1$ हो, तब ऊर्जा का मान सबसे अधिक ऋणात्मक होता है और यह कक्षा सबसे अधिक स्थायी होती है। हम इसे 'तलस्थ अवस्था' कहते हैं।

(घ) हाइड्रोजन परमाणु में उपस्थित एक इलेक्ट्रॉन के समान, उन आयनों, जिनमें केवल एक इलेक्ट्रॉन होता है, पर भी बोर के सिद्धांत को लागू किया जा सकता है। उदाहरणार्थ– He^+ Li^{2+}, Be^{3+} इत्यादि। इस प्रकार के आयनों (हाइड्रोजन के समान स्पीशीज़ कहलाते हैं) से संबंधित स्थानीय अवस्थाओं की ऊर्जाएँ निम्नलिखित समीकरण द्वारा दी जा सकती हैं :

$$E_n = -2.18 \times 10^{-18}\left(\frac{Z^2}{n^2}\right)\text{J} \qquad (2.14)$$

त्रिज्या को निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिया जाता है–

$$r_n = \frac{52.9(n^2)}{Z}\text{pm} \qquad (2.15)$$

जहाँ Z परमाणु संख्या है। हीलियम और लीथियम परमाणुओं के लिए इसका मान क्रमश: 2 और 3 है। उपरोक्त समीकरणों से यह विदित है कि Z के बढ़ने के साथ ऊर्जा का मान अधिक ऋणात्मक हो जाता है तथा त्रिज्या कम हो जाती है। इसका अर्थ यह है कि इलेक्ट्रॉन नाभिक से दृढ़तापूर्वक बँधा होता है।

(ङ) इन कक्षाओं में गति करते हुए इलेक्ट्रॉनों के वेगों की गणना करना भी संभव है, यद्यपि इसके लिए एक सटीक समीकरण यहाँ नहीं दिया गया है। गुणात्मक रूप से नाभिक पर धनावेश के बढ़ने के साथ इलेक्ट्रॉन का वेग बढ़ता है तथा मुख्य क्वांटम संख्या के बढ़ने के साथ यह घटता है।

2.4.1 हाइड्रोजन के रेखा स्पेक्ट्रम की व्याख्या

बोर के मॉडल का उपयोग करके खंड 2.3.3 में बताए गए हाइड्रोजन परमाणु के रेखा स्पेक्ट्रम की व्याख्या मात्रात्मक रूप में की जा सकती है। बोर के अभीगृहीत (ii) के अनुसार, निम्न से उच्च मुख्य क्वांटम संख्या की कक्षा में गमन करने पर विकिरण (ऊर्जा) का अवशोषण होता है, जबकि विकिरण (ऊर्जा) का उत्सर्जन इलेक्ट्रॉन के उच्च से निम्न कक्षा की ओर इलेक्ट्रॉन का गमन करने पर होता है। दो कक्षाओं के बीच के ऊर्जा के अंतर को इस समीकरण द्वारा दिया जा सकता है।

$$\Delta E = E_f - E_i \qquad (2.16)$$

समीकरण 2.13 और 2.16 को जोड़ने पर

$$\Delta E = \left(-\frac{R_H}{n_f^2}\right) - \left(-\frac{R_H}{n_i^2}\right)$$ (जहाँ n_i तथा n_f क्रमश: आरंभिक और अंतिम कक्षा को प्रदर्शित करते हैं)

$$\Delta E = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) = 2.18\times10^{-18}\,J\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) \quad (2.17)$$

समीकरण (2.18) का उपयोग करके फोटॉन के अवशोषण तथा उत्सर्जन से संबंधित आवृत्ति (ν) का मूल्यांकन किया जा सकता है।

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{R_H}{h}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

$$= \frac{2.18\times10^{-18}\,J}{6.626\times10^{-34}\,Js}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) \qquad (2.18)$$

$$= 3.29\times10^{15}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)Hz \qquad (2.19)$$

संगत तरंग-संख्या ($\bar{\nu}$) यह

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{R_H}{hc}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) \qquad (2.20)$$

$$= \frac{3.29\times10^{15}\,s^{-1}}{3\times10^{8}\,m\,s^{-s}}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

$$= 1.09677\times10^{7}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)m^{-1} \qquad (2.21)$$

अवशोषण स्पेक्ट्रम में $n_f > n_i$ और कोष्ठक में दी गई मात्राएँ धनात्मक होती हैं तथा ऊर्जा का अवशोषण होता है। दूसरी ओर उत्सर्जन स्पेक्ट्रम में $n_i > n_f$ होता है, ΔE ऋणात्मक होता है तथा ऊर्जा मुक्त होती है।

समीकरण 2.17 रिड़बर्ग समीकरण 2.9 के जैसा है, जिसे उस समय पर उपलब्ध प्रायोगिक आँकड़ों द्वारा प्राप्त किया गया था। इसके अलावा हाइड्रोजन परमाणु के अवशोषण तथा उत्सर्जन स्पेक्ट्रम में प्रत्येक स्पेक्ट्रमी रेखा एक विशेष संक्रमण के संगत होती है। कई हाइड्रोजन परमाणुओं के स्पेक्ट्रमी अध्ययन में कई संभव संक्रमण देखे जा सकते हैं और उनसे कई स्पेक्ट्रमी रेखाएँ प्राप्त होती हैं। किसी स्पेक्ट्रमी रेखा की तीव्रता इस बात पर निर्भर करती है कि एक समान तरंग-दैर्ध्य या आवृत्ति वाले कितने फोटॉन अवशोषित या उत्सर्जित होते हैं।

उदाहरण 2.10

हाइड्रोजन परमाणु में $n = 5$ अवस्था से $n = 2$ अवस्था वाले संक्रमण के दौरान उत्सर्जित फोटॉन की आवृत्ति और तरंग–दैर्ध्य क्या होगी?

हल

क्योंकि $n_i = 5$ और $n_f = 2$,

अत: इस संक्रमण से बामर श्रेणी में एक स्पेक्ट्रमी रेखा प्राप्त होती है।

समीकरण (2.17) से

$$\Delta E = 2.18\times10^{-18}\,J\left[\frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2}\right]$$

$$= -4.58\times10^{-19}\,J$$

यह उत्सर्जन ऊर्जा है।

फोटॉन की आवृत्ति (ऊर्जा को परिमाण के रूप से लेते हुए) इस प्रकार दी जा सकती है–

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

$$= \frac{4.58\times10^{-19}\,J}{6.626\times10^{-34}\,Js}$$

$$= 6.91\times10^{14}\,Hz$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.0\times10^{8}\,m\,s^{-1}}{6.91\times10^{14}\,Hz} = 434\ nm$$

उदाहरण 2.11

He^+ की प्रथम कक्षा से संबंधित ऊर्जा की गणना। कीजिए। और बताइए कि इस कक्षा की त्रिज्या क्या होगी?

हल

$$E_n = -\frac{(2.18\times10^{-18}\,J)Z^2}{n^2}\ \ atom^{-1}$$

He^+ के लिए, $n = 1, Z = 2$

$$E_1 = -\frac{(2.18\times10^{-18}\,J)(2^2)}{1^2} = -8.72\times10^{-18}\,J$$

समीकरण 2.15 से कक्षा की त्रिज्या दी जाती है।

$$r_n = \frac{(0.0529\ nm)n^2}{Z}$$

चूँकि $n = 1$ और $Z = 2$

$$r_n = \frac{(0.0529\ nm)1^2}{2} = 0.02645\ nm$$

2.4.2 बोर मॉडल की सीमाएँ

इसमें कोई संदेह नहीं कि हाइड्रोजन परमाणु का बोर मॉडल रदरफोर्ड के नाभिकीय मॉडल से बेहतर था। हाइड्रोजन परमाणु तथा इसके जैसे अन्य आयनों (जैसे– He^+, Li^{2+}, Be^{3+} इत्यादि) के रेखा स्पेक्ट्रम और स्थायित्व की व्याख्या कर सकता था, लेकिन बोर का मॉडल निम्नलिखित बिंदुओं की व्याख्या नहीं कर सका।

(i) परिष्कृत स्पेक्ट्रमी तकनीकों द्वारा प्राप्त हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम में सूक्ष्म संरचना [द्विक (doublet), अर्थात् पास-पास स्थित दो रेखाएँ] की व्याख्या करने में विफल रहा। यह मॉडल हाइड्रोजन के अलावा अन्य परमाणुओं के स्पेक्ट्रम की व्याख्या करने में असमर्थ रहा। उदाहरण के लिए, हीलियम परमाणु, जिसमें केवल दो इलेक्ट्रॉन होते हैं, बोर का सिद्धांत चुंबकीय क्षेत्र में स्पेक्ट्रमी रेखाओं के विपाटन (जीमन प्रभाव) या विद्युत् क्षेत्र की उपस्थिति में स्पेक्ट्रमी रेखाओं के विपाटन (स्टार्क-प्रभाव) को स्पष्ट करने में भी विफल रहा।

(ii) अंत में, यह परमाणुओं के रासायनिक आबंधों द्वारा अणु बनाने की योग्यता की व्याख्या नहीं कर सका।

दूसरे शब्दों में, उपरोक्त सारी सीमाओं को ध्यान में रखते हुए एक ऐसे सिद्धांत की आवश्यकता है, जो जटिल परमाणुओं की संरचना के मुख्य लक्षणों की व्याख्या कर सके।

2.5 परमाणु का क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल

बोर मॉडल की कमियों को ध्यान में रखते हुए परमाणुओं के लिए अधिक उपयुक्त और साधारण मॉडल के विकास के प्रयास किए गए। इस प्रकार के मॉडल के निर्माण में जिन दो महत्त्वपूर्ण तथ्यों का अधिक योगदान रहा, वे निम्नलिखित हैं–

(क) द्रव्य का द्वैत व्यवहार

(ख) हाइजैनबर्ग का अनिश्चितता का सिद्धांत

लुई दे ब्रॉग्ली

(1892-1987)

फ्रांसीसी भौतिक वैज्ञानिक लुई दे ब्रॉग्ली ने सन् 1910 के शुरू में स्नातक स्तर पर इतिहास पढ़ा। प्रथम विश्वयद्ध के दौरान रेडियो-प्रसारण के लिए उनकी नियुक्ति हुई। उसके बाद विज्ञान के प्रति उनकी रुचि जागृत हो गई। सन् 1924 में उन्होंने पेरिस विश्वविद्यालय से डी.एस-सी. की उपाधि प्राप्त की। सन् 1932 से अपनी अवकाश प्राप्ति से सन् 1962 तक वे पेरिस विश्वविद्यालय में आचार्य रहे। सन् 1929 में उन्हें भौतिकी में नोबेल पुरस्कार प्रदान कर के सम्मानित किया गया।

2.5.1 द्रव्य का द्वैत व्यवहार

फ्रांसीसी भौतिक वैज्ञानिक दे ब्रॉग्ली ने सन् 1924 में प्रतिपादित किया कि विकिरण की तरह द्रव्य को भी द्वैत व्यवहार प्रदर्शित करना चाहिए, अर्थात् द्रव्य में कण तथा तरंग– दोनों तरह के गुण होने चाहिए। इसका अर्थ यह है कि जिस तरह फोटॉन का संवेग एवं तरंग-दैर्ध्य होते हैं, उसी तरह इलेक्ट्रॉन का भी संवेग और तरंग-दैर्ध्य होना चाहिए। ब्रॉग्ली ने इस तर्क के आधार पर किसी पदार्थ के कण के लिए तरंग-दैर्ध्य (λ) तथा संवेग (p) के बीच निम्नलिखित संबंध बताया–

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \qquad (2.22)$$

जहाँ m कण का द्रव्यमान, v उसका वेग और p उसका संवेग है। दे ब्रॉग्ली के इन विचारों की पुष्टि प्रयोगों द्वारा तब हुई, जब यह देखा गया कि इलेक्ट्रॉनों के पुंज का विवर्तन होता है, जो तरंगों का लक्षण है। इस सिद्धांत के आधार पर इलेक्ट्रॉन

सूक्ष्मदर्शी की रचना की गई, जो इलेक्ट्रॉनों के तरंग जैसे व्यवहार पर उसी प्रकार आधारित है, जिस प्रकार साधारण सूक्ष्मदर्शी की रचना प्रकाश की तरंग प्रकृति पर आधारित है। आधुनिक वैज्ञानिक शोध-कार्यों में इलेक्ट्रॉन सूक्ष्मदर्शी एक महत्त्वपूर्ण उपकरण है, क्योंकि इससे किसी अतिसूक्ष्म वस्तु को 150 लाख गुना बड़ा करके देखा जा सकता है।

यह ध्यान देने योग्य बात है कि दे ब्रॉग्ली के अनुसार प्रत्येक गतिशील वस्तु में तरंग के लक्षण होते हैं। साधारण वस्तुओं का अधिक द्रव्यमान होने के कारण उनसे संबंधित तरंग-दैर्ध्य इतनी कम होती है कि उनके तरंग जैसे गुणों का पता नहीं चल पाता, परंतु इलेक्ट्रॉनों और अन्य अवपरमाणुक कणों, जिनका द्रव्यमान बहुत कम होता है, से संबंधित तरंग-दैर्ध्यों को प्रयोगों द्वारा पहचाना जाता है। प्रश्नों में दिए गए परिणाम इसे गुणात्मक रूप से सिद्ध करते हैं।

उदाहरण 2.12

0.1 kg द्रव्यमान और 10 ms^{-1} वेग से गति कर रही एक गेंद की तरंग-दैर्ध्य क्या होगी?

हल

दे ब्रॉग्ली समीकरण (2.22) के अनुसार

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{(6.266\times10^{-34}\,Js)}{(0.1\,kg)(10\,m\,s^{-1})}$$

$$= 6.626 \times 10^{-34}\,m\ (J = kg\,m^2\,s^{-2})$$

उदाहरण 2.13

एक इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान 9.1×10^{-25}kg है। यदि इसकी गतिज ऊर्जा 3.0×10^{-25}J है, तो इसका तरंग-दैर्ध्य क्या होगा?

हल

चूँकि गतिज ऊर्जा $= \frac{1}{2}m\upsilon^2$

$$\upsilon = \left(\frac{2\times \text{गतिज ऊर्जा}}{m}\right)^{1/2}$$

$$= \left(\frac{2\times3.0\times10^{-25}\,Kg\,m^2s^{-2}}{9.1\times10^{-31}\,Kg}\right)^{1/2}$$

$$= 812ms^{-1}$$

$$\lambda = \frac{h}{m\upsilon}$$

$$= \frac{6.626\times10^{-34}Js}{(9.1\times10^{-31}\,kg)(812ms^{-1})}$$

$$= 8967\times10^{-10}m$$

$$= 896.7nm$$

उदाहरण 2.14

3.6 A° तरंग-दैर्ध्य लंबाई वाले एक फोटॉन के द्रव्यमान की गणना कीजिए।

हल

$$\lambda = 3.6\ \text{Å} = 3.6\times10^{-10}m$$

फोटॉन का वेग = प्रकाश का वेग

$$m = \frac{h}{\lambda v} = \frac{6.626\times10^{-34}\,Js}{(3.6\times10^{-10}m)(3\times10^{8}\ m\,s^{-1})}$$

$$= 6.135 \times 10^{-29}\,kg$$

2.5.2 हाइज़ेनबर्ग का अनिश्चितता सिद्धांत

द्रव्य और विकिरण के दोहरे व्यवहार के फलस्वरूप एक जर्मन भौतिक वैज्ञानिक वर्नर हाइज़ेनबर्ग ने सन् 1927 में **अनिश्चिता का सिद्धांत** दिया। इसके अनुसार, किसी इलेक्ट्रॉन की सही स्थिति और सही वेग का निर्धारण एक साथ करना असंभव है।

$$\Delta x \times \Delta p_x \ge \frac{h}{4\pi} \quad (2.23)$$

अथवा $\Delta x \times \Delta(mv_x) \ge \frac{h}{4\pi}$ और $\Delta x \times \Delta v_x \ge \frac{h}{4\pi m}$

जहाँ Δx कण की स्थिति में अनिश्चितता और Δp_x (Δp_x) संवेग (अथवा वेग) में अनिश्चितता है। इसके अनुसार, किसी इलेक्ट्रॉन की यथार्थ स्थिति और यथार्थ वेग का निर्धारण एक साथ करना असंभव है। दूसरे शब्दों में, यदि इलेक्ट्रॉन की बिल्कुल सही स्थिति ज्ञात है (Δx कम है), तब इलेक्ट्रॉन के वेग में अनिश्चिता (Δv_x) अधिक होगी। दूसरी तरफ, यदि इलेक्ट्रॉन का वेग बिलकुल सही ज्ञात है (Δv_x कम है) तो इलेक्ट्रॉन की स्थिति (Δx अधिक) ज्ञात नहीं होगी। इस प्रकार

यदि इलेक्ट्रॉन की स्थिति अथवा वेग पर कुछ भौतिक माप लिए जाएँ, तो इसके परिणाम हमेशा कुछ अस्पष्ट ही प्राप्त होंगे। अनिश्चितता सिद्धांत को एक उदाहरण के द्वारा बहुत अच्छी तरह समझा जा सकता है। मान लीजिए कि मीटर के किसी अचिह्नित पैमाने से किसी कागज की मोटाई मापने के लिए आपसे कहा जाता है। तब प्राप्त परिणाम सही नहीं होगा कागज की मोटाई को सही-सही मापने के लिए आपको कागज की मोटाई से कम इकाई वाले चिह्नित उपकरण का उपयोग करना होगा। इसी प्रकार इलेक्ट्रॉन की स्थिति को निर्धारित करने के लिए आपको एक ऐसे पैमाने की आवश्यकता होगी, जिसका अंशाकन इलेक्ट्रॉन की विमाओं से छोटे मात्रकों में हो। इलेक्ट्रॉन की स्थिति ज्ञात करने के लिए हमें इसे प्रकाश या विद्युत्-चुंबकीय विकिरण द्वारा प्रदीप्त करना होगा। प्रयुक्त प्रकाश की तरंग-दैर्ध्य, इलेक्ट्रॉन की विमाओं से कम होनी चाहिए, परंतु ऐसे प्रकाश के फोटॉन की ऊर्जा बहुत अधिक होगी। ऐसे प्रकाश का उच्च संवेग $\left(p=\frac{h}{\lambda}\right)$ वाला फोटॉन इलेक्ट्रॉन से टकराने पर उसकी ऊर्जा में परिवर्तन कर देगा। निस्संदेह इस प्रक्रिया से हम इलेक्ट्रॉन की स्थिति तो ठीक-ठीक निर्धारित कर लेंगे, परंतु टकराने की प्रक्रिया के पश्चात् हमें उसके वेग के बारे में बहुत कम जानकारी होगी।

अनिश्चितता सिद्धांत का महत्त्व

हाइज़ेनबर्ग के अनिश्चितता नियम का एक महत्त्वपूर्ण निहितार्थ यह है कि यह नियम निश्चित मार्ग या प्रक्षेप पथ (trajectories) के अस्तित्व का खंडन करता है। किसी पिंड का प्रक्षेप पथ भिन्न-भिन्न कोणों पर उसकी स्थिति एवं वेग से निर्धारित किया जाता है। यदि हमें किसी विशेष क्षण पर एक पिंड की स्थिति एवं वेग तथा उस पर उस क्षण कार्य कर रहे बलों की जानकारी हो, तो यह बता सकते हैं कि बाद के किसी समय में पिंड कहाँ पर होगा। अतः हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि किसी पिंड की स्थिति एवं वेग से उसका प्रक्षेप-पथ निश्चित हो जाता है। चूँकि इलेक्ट्रॉन जैसे किसी उप-परमाणवीय पिंड के लिए एक साथ उसकी स्थिति एवं वेग का निर्धारण किसी क्षण यथार्थता के किसी वांछित हद तक संभव नहीं है। इसलिए इलेक्ट्रॉन के प्रक्षेप-पथ के बारे में बात करना संभव नहीं है।

हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत का प्रभाव केवल सूक्ष्म पिंडों की गति के लिए है; स्थूल पिंडों के लिए यह प्रभाव अतिन्यून होता है। इस उदाहरण से यह समझा जा सकता है—

यदि एक मिलीग्राम (10^{-6} kg) द्रव्यमान वाले पिंड पर अनिश्चितता सिद्धांत लागू किया जाए, तो

$$\Delta v.\Delta x = \frac{h}{4\pi.m}$$

$$\Delta v.\Delta x = \frac{6.626\times10^{-34}\ \text{Js}}{4\times3.1416\times10^{-6}\ \text{kg}} \approx 10^{-28}\text{m}^2\text{s}^{-1}$$

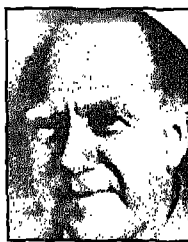
प्राप्त $\Delta v.\Delta x$ का मान अत्यधिक कम एवं नगण्य है। इसलिए यह कहा जा सकता है कि मिलीग्राम आकार के पिंडों (या उससे बड़े पिंडों) के लिए विचार करते समय संबद्ध अनिश्चितताएँ किसी वास्तविक परिणाम की नहीं होती।

दूसरी तरफ इलेक्ट्रॉन के समान सूक्ष्म पिंड के लिए प्राप्त मान काफी अधिक होता है। ऐसी अनिश्चितताएँ वास्तविक परिणाम की होती हैं। उदाहरणार्थ— एक 9.11×10^{-31}kg द्रव्यमान वाले इलेक्ट्रॉन के लिए हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत के अनुसार—

$$\Delta v.\Delta x = \frac{h}{4\pi.m}$$

$$= \frac{6.626\times10^{-34}\ \text{Js}}{4\times3.1416\times9.11\times10^{-31}\ \text{kg}}$$

$$= 10^{-4}\text{m}^2\text{s}^{-1}$$

इसका अभिप्राय यह है कि यदि इलेक्ट्रॉन की सही स्थिति 10^{-8}m की अनिश्चितता तक जानने का प्रयास कोई करता है, तो वेग में अनिश्चितता Δv होगी।

वर्नर हाइज़ेनबर्ग (1901–1976)
वर्नर हाइज़ेनबर्ग ने म्यूनिख विश्वविद्यालय से सन् 1923 में भौतिकी में पीएच.डी. की उपाधि प्राप्त की। उन्होंने तब एक वर्ष मैक्स बार्न के साथ म्यूनिख में तथा तीन वर्ष को पेन हेगन में नील बोर के साथ कार्य किया। वे सन् 1927 से 1941 तक लीप सिफ में भौतिकी के प्रोफेसर रहे। द्वितीय विश्वयुद्ध के दौरान वे परमाणु बम पर जर्मन अनुसंधान के प्रभारी थे। युद्ध के बाद उन्हें ग्वेटिंगजन में भौतिकी के मैक्स प्लांक संस्थान का निदेशक नामित किया गया। वे एक जाने-माने पर्वतारोही थे। सन् 1932 में उन्हें भौतिकी में नोबेल पुरस्कार प्रदान किया गया।

$$\frac{10^{-4} m^2 s^{-1}}{10^{-8} m} \approx 10^{+4} m s^{-1}$$

जो इतनी अधिक है कि इलेक्ट्रॉन को बोर कक्षाओं में गति करता हुआ मानने की चिरसम्मत अवधारणा को अप्रामाणिक साबित कर सके। **अतः इसका अर्थ यह है कि इलेक्ट्रॉन की स्थिति एवं संवेग के परिशुद्ध कथन को प्रायिकता कथन से प्रतिस्थापित करना होगा, जो एक इलेक्ट्रॉन दिए गए स्थान एवं संवेग पर रखता है।** ऐसा ही परमाणु के क्वांटम यांत्रिकी मॉडल में होता है।

उदाहरण 2.15

एक सूक्ष्मदर्शी उपयुक्त फोटॉनों का उपयोग करके किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन को 0.1 Å दूरी के अंतर्गत उसकी स्थिति जानने के लिए प्रयुक्त होता है। इसके वेग मापन में अंतर्निहित अनिश्चितता क्या है?

हल

$$\Delta x \,.\, \Delta p = \frac{h}{4\pi} \text{ or } \Delta x \,.\, m\Delta v = \frac{h}{4\pi}$$

$$\Delta v = \frac{h}{4\pi . \Delta x . m}$$

$$\Delta v = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}}{4 \times 3.14 \times 0.1 \times 10^{-10} m \times 9.11 \times 10^{-31} kg}$$

$= 0.579 \times 10^{7}$ m s^{-1} (1J = 1 kg m^2 s^{-2})

$= 5.79 \times 10^{6}$ m s^{-1}

उदाहरण 2.16

एक गोल्फ की गेंद का द्रव्यमान 40g तथा गति 45m/s है। यदि गति को 2% यथार्थता के अंदर मापा जा सकता हो, तो स्थिति में अनिश्चितता की गणना कीजिए।

हल

गति में 2% की अनिश्चितता है, अर्थात्

$$45 \times \frac{2}{100} = 0.9 \, m \, s^{-1}$$

समीकरण 2.23 का उपयोग करके

$$\Delta x = \frac{h}{4\pi m}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}}{4 \times 3.14 \times 40g \times 10^{-31} kg \, g^{-1} (0.9 ms^{-1})}$$

$= 1.46 \times 10^{-3}$ m

जो प्ररूपी परमाणु नाभिक के व्यास का लगभग 10^{18} वाँ भाग है। जैसा पहले बताया जा चुका है बड़े कणों के लिए अनिश्चितता सिद्धांत परिशुद्ध मापन की कोई अर्थपूर्ण सीमा निर्धारित नहीं करता है।

बोर मॉडल की विफलता के कारण

अब बोर मॉडल की विफलता के कारण को आप समझ सकते हैं। बोर मॉडल में एक इलेक्ट्रॉन को एक आवेशित कण के रूप में नाभिक के चारों ओर निश्चित वृत्ताकार कक्षाओं में घूमता हुआ माना जाता है। इस मॉडल में इलेक्ट्रॉन के तरंग-लक्षण पर कोई विचार नहीं किया गया है। इस पथ को पूरी तरह तभी परिभाषित किया जा सकता है, जब इलेक्ट्रॉन की सही स्थिति और सही वेग– दोनों एक साथ ज्ञात हों। **हाइज़ेनबर्ग के सिद्धांत** के अनुसार, ऐसा संभव नहीं है। इस प्रकार हाइड्रोजन परमाणु का बोर मॉडल न केवल द्रव्य के दोहरे व्यवहार की अनदेखी करता है, बल्कि 'हाइज़ेनबर्ग' अनिश्चितता सिद्धांत के विपरीत भी है।

इस प्रकार की सहज कमजोरियों के कारण बोर मॉडल को अन्य परमाणुओं पर लागू नहीं किया जा सका। अतः परमाणु संरचना के बारे में ऐसे विचारों की आवश्यकता थी, जिनसे प्राप्त परमाणु मॉडल द्रव्य के तरंग-कण वाले दोहरे व्यवहार को ध्यान में रखें और 'हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत' के अनुरूप हों। ऐसा क्वांटम यांत्रिकी के उद्गम द्वारा संभव हुआ।

2.6 परमाणु का क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल

जैसा पूर्व खंड में बतलाया गया है, न्यूटन के 'गति के नियमों' के आधार पर विकसित चिरसम्मत यांत्रिकी द्वारा स्थूल पदार्थों (जैसे– गिरते हुए पत्थर, चक्कर लगाते हुए ग्रहों आदि), जिनका व्यवहार कण जैसा होता है, की गति का सफलतापूर्वक वर्णन किया जा सकता है, किंतु जब इसे अति सूक्ष्म कणों (जैसे– इलेक्ट्रॉनों, अणुओं और परमाणुओं) पर लागू किया जाता है, तो यह विफल हो जाता है। ऐसा होने का कारण यह है कि चिरसम्मत यांत्रिकी द्रव्य रूप से अवपरमाणुक कणों के दोहरे व्यवहार की संकल्पना तथा अनिश्चितता नियम की उपेक्षा करती है। द्रव्य के दोहरे व्यवहार को ध्यान में रखकर विकसित विज्ञान को **क्वांटम यांत्रिकी** (quantum machanics) कहते हैं।

क्वांटम यांत्रिकी एक सैद्धांतिक विज्ञान है, जिसमें उन अति सूक्ष्म वस्तुओं की गतियों का अध्ययन किया जाता है, जो तरंग और कण दोनों के गुण दर्शाती हैं। यह ऐसी वस्तुओं की गति के नियमों को निश्चित करती है। जब क्वांटम यांत्रिकी को स्थूल वस्तुओं (जिनके लिए तरंगीय गुण अतिन्यून होते हैं) पर लागू किया जाता हैं, तब चिरसम्मत यांत्रिकी के परिणामों जैसे ही परिणाम प्राप्त होते हैं।

सन् 1926 में वर्नर हाइज़ेनबर्ग और इर्विन श्रोडिंजर द्वारा अलग-अलग क्वांटम यांत्रिकी का विकास किया गया। यहाँ पर हम श्रोडिंजर द्वारा विकसित 'क्वांटम यांत्रिकी' पर ही चर्चा करेंगे, जो तरंगों की गति के विचारों पर आधारित है।

क्वांटम यांत्रिकी का मूल समीकरण श्रोडिंजर द्वारा प्रतिपादित किया गया। इसके लिए उन्हें सन् 1933 में भौतिकी का नोबेल पुरस्कार प्रदान किया गया। यह समीकरण, जो दे ब्राग्ली द्वारा बताए गए पदार्थ के कण और तरंग वाले दोहरे व्यवहार को ध्यान में रखता है, काफी जटिल है। इसका हल करने के लिए उच्च गणित का परिपक्व ज्ञान होना आवश्यक है। इस समीकरण को विभिन्न निकायों पर लागू करने के बाद प्राप्त हलों के बारे में आप आगे की कक्षाओं में पढ़ेंगे।

ऐसे निकाय (जैसे– एक परमाणु या अणु, जिसकी ऊर्जा समय के साथ परिवर्तित नहीं होती है) के लिए श्रोडिंजर समीकरण को इस प्रकार लिखा जाता है–

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

जहाँ $\hat{H}$ एक गणितीय संकारक (operator) है, जिसे 'हेमिल्टोनियन' कहते हैं। श्रोडिंजर ने बताया कि निकाय की कुल ऊर्जा के व्यंजक से इस संकारक को कैसे लिखा जा सकता है। किसी निकाय की कुल ऊर्जा, उसके अवपरमाणविक कणों (इलेक्ट्रॉन और नाभिक) की गतिज ऊर्जा इलेक्ट्रॉनों तथा नाभिकों के बीच आकर्षण एवं प्रतिकर्षण विभव से संबंधित है। इस समीकरण के हल से E तथा ψ के मान प्राप्त होते हैं।

इर्विन श्रोडिंजर ऑस्ट्रिया के भौतिकी के वैज्ञानिक थे। उन्होंने सन् 1910 में सैद्धांतिक भौतिकी में वियना विश्वविद्यालय से पी एच.डी. की उपाधि प्राप्त की। प्लांक के कहने पर सन् 1927 में उन्होंने बर्लिन विश्वविद्यालय में प्लांक के बाद कार्यभार सँभाला। सन् 1933 में हिटलर और नाजी की नीतियों के विरोध करने के कारण बर्लिन छोड़कर सन् 1936 में वापस ऑस्ट्रिया लौट गए। ऑस्ट्रिया पर जर्मनी के आक्रमण के बाद जब उन्हें आचार्य के पद से हटा दिया गया तब, वे आयरलैंड (डबलिन) चले गए, जहाँ वे सत्रह साल तक रहे। सन् 1933 में उन्हें पी.ए.एम. डिराक के साथ संयुक्त रूप से भौतिकी में नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया।

हाइड्रोजन परमाणु तथा श्रोडिंजर समीकरण

जब श्रोडिंजर समीकरण को हाइड्रोजन परमाणु के लिए हल किया जाता है, तब उससे इलेक्ट्रॉन के संभव ऊर्जा-स्तर और उनके संगत तरंग-फलन (ψ) प्राप्त होते हैं। ये क्वांटित ऊर्जा-स्तर तथा उनके संगत तरंग-फलन श्रोडिंजर-समीकरण के हल के फलस्वरूप प्राप्त होते हैं। इन्हें तीन क्वांटम-संख्याओं– [मुख्य क्वांटम-संख्या n (principal quantum number) बिगंशी क्वांटम संख्या l (azimuthal quantum number) तथा चुंबकीय क्वांटम संख्या, m_l (magnetic quantum number)] द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है, जो श्रोडिंजर समीकरण के प्राकृतिक हल से प्राप्त होती हैं। जब इलेक्ट्रॉन किसी ऊर्जा स्तर में रहता है, तो उसके संगत तरंग-फलन में इलेक्ट्रॉन के बारे में सही जानकारी विद्यमान होती है। तरंग-फलन एक गणितीय फलन है, जिसका मान परमाणु में इलेक्ट्रॉन के निर्देशांकों पर निर्भर करता है। इसका कोई भौतिक अर्थ नहीं होता है। हाइड्रोजन और उसके समान स्पीशीज़ के ऐसे एक इलेक्ट्रॉन तरंग-फलन को 'परमाणु कक्षक' (atomic orbitals) कहते हैं। इस प्रकार के एक इलेक्ट्रॉन स्पीशीज़ के तरंग-फलन एक इलेक्ट्रॉनी निकाय कहलाते हैं। एक परमाणु में किसी बिंदु पर इलेक्ट्रॉन पाए जाने की प्रायिकता उस बिंदु पर $|\psi|^2$ के समानुपाती होती है। हाइड्रोजन परमाणु के लिए क्वांटम यांत्रिकी द्वारा प्राप्त परिणाम हाइड्रोजन परमाणु के स्पेक्ट्रम के सभी पहलुओं की सफलतापूर्वक प्रागुक्ति (predict) करते हैं। इसके अतिरिक्त यह उन कुछ परिघटनाओं की भी व्याख्या करता है, जो बोर मॉडल द्वारा स्पष्ट नहीं की जा सकीं।

श्रोडिंजर समीकरण को बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं पर लागू करने पर प्राय: कुछ कठिनाइयाँ सामने आती हैं। बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं के लिए श्रोडिंजर समीकरण का यथार्थ (exact) हल नहीं दिया जा सकता था। इस कठिनाई को सन्निकटन विधि के उपयोग द्वारा दूर किया गया। कंप्यूटर से गणना करने पर पता चलता है कि हाइड्रोजन के अतिरिक्त अन्य परमाणुओं के कक्षक हाइड्रोजन परमाणु के कक्षकों से बहुत अधिक

भिन्न नहीं हैं। इनमें मुख्य भिन्नता नाभिक में आवेश बढ़ने के कारण होती है। फलत: कक्षक कुछ छोटे हो जाते हैं। आप आगे के उपखंडों 2.6.4 तथा 2.6.5 में पढ़ेंगे कि बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं के कक्षकों की ऊर्जाएँ n और l क्वांटम संख्याओं पर निर्भर करती है, जबकि हाइड्रोजन परमाणु के कक्षकों की ऊर्जा केवल n क्वांटम संख्या पर निर्भर करती है।

परमाणु के क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल के प्रमुख लक्षण

परमाणु का क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल परमाणु-संरचना का वह चित्र है जो परमाणुओं पर श्रोडिंजर समीकरण लागू करने से प्राप्त होता है, परमाणु के क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल के महत्त्वपूर्ण लक्षण निम्नलिखित हैं–

1. परमाणुओं में इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा क्वांटित होती है (अर्थात् इसके केवल कुछ विशेष मान ही हो सकते हैं)। उदाहरण के लिए–जब परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन नाभिक से बंधे होते हैं।
2. इलेक्ट्रॉनों के तरंग जैसे गुणों के कारण क्वांटित इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा-स्तरों का अस्तित्व होता है और श्रोडिंजर तरंग समीकरण के अनुमत हल होते हैं।
3. किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन की सही स्थिति तथा सही वेग को एक साथ ज्ञात नहीं किया जा सकता है (हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत) अत: किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन के पथ को सुनिश्चित ज्ञात नहीं किया जा सकता है। इसीलिए हम परमाणु के विभिन्न बिंदुओं पर इलेक्ट्रॉन के होने की प्रायिकता (probability) की संकल्पना के बारे में बात करते हैं। इसके बारे में आप आगे पढ़ेंगे।
4. **किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन के तरंग-फलन ψ को 'परमाणु कक्षक' कहते हैं।** जब एक तरंग-फलन द्वारा किसी इलेक्ट्रॉन की व्याख्या की जाती है, तो हम यह कहते हैं कि इलेक्ट्रॉन उस कक्षक में उपस्थित है। चूँकि किसी इलेक्ट्रॉन के लिए बहुत से तरंग-फलन हो सकते हैं, अत: परमाणु में कई परमाणु कक्षक होते हैं। परमाणुओं की इलेक्ट्रॉनिक संरचना, इन 'एक इलेक्ट्रॉन कक्षक तरंग-फलनों' या कक्षकों पर ही आधारित है। प्रत्येक कक्षक में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा निश्चित होती है। किसी भी कक्षक में दो से अधिक इलेक्ट्रॉन नहीं रह सकते हैं। किसी बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणु में ऊर्जा के बढ़ते हुए क्रम में विभिन्न कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं। अत: बहु इलेक्ट्रॉन परमाणु में प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के लिए एक कक्षक तरंग-फलन होता है, जो उस कक्षक का अभिलाक्षणिक होता है, जिसमें इलेक्ट्रॉन उपस्थित होता है। परमाणु में इलेक्ट्रॉन के बारे में सारी जानकारियाँ उसके कक्षक तरंग-फलन ψ में उपस्थित होती है तथा क्वांटम यांत्रिकी के द्वारा ψ से इस जानकारी को प्राप्त करना संभव हो पाता है।
5. किसी परमाणु में किसी बिंदु पर इलेक्ट्रॉन के उपस्थित होने की प्रायिकता उस बिंदु पर कक्षक तरंग-फलन के वर्ग के समानुपाती होती है, अर्थात् उस बिंदु पर $|\psi^2|$ **को प्रायिकता घनत्व** (probability density) कहा जाता है। यह हमेशा धनात्मक होता है। **किसी परमाणु के विभिन्न बिंदुओं पर $|\psi^2|$ के मान से नाभिक के चारों ओर उस क्षेत्र का पता लगाना संभव है, जहाँ पर इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की संभावना अधिक होगी।**

2.6.1 कक्षक और क्वांटम संख्या

किसी परमाणु में कई कक्षक संभव होते हैं। गुणात्मक रूप में इन कक्षकों में उनके आकार, आकृति और अभिविन्यास के आधार पर अंतर किया जा सकता है। छोटे आकार के कक्षक का अर्थ यह है कि नाभिक के पास इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता अधिक है। इसी प्रकार, आकृति और अभिविन्यास यह बताते हैं कि इलेक्ट्रॉन पाए जाने की प्रायिकता किसी दूसरी दिशा की अपेक्षा एक दिशा में अधिक है। क्वांटम संख्याओं द्वारा परमाणु कक्षकों में अंतर किया जा सकता है। प्रत्येक कक्षक को तीन क्वांटम संख्याओं n, l और m_l द्वारा दर्शाया जाता है।

मुख्य क्वांटम संख्या 'n', एक धनात्मक पूर्णांक होती है। इसका मान 1,2,3...... आदि हो सकता है। मुख्य क्वांटम संख्या से कक्षक के आकार और काफी हद तक उसकी ऊर्जा के बारे में पता चलता है। हाइड्रोजन और उस जैसे निकायों (He^+, Li^{2+} आदि) के लिए यह अकेले ही कक्षक के आकार तथा ऊर्जा को निर्धारित करता है। मुख्य क्वांटम संख्या से कोश (shell) का भी पता चलता है। n का मान बढ़ने के साथ अनुमत कक्षकों की संख्या भी बढ़ती है। इसे 'n^2' द्वारा दिया जाता है। n के निश्चित दिए गए मान के लिए सभी कक्षक परमाणु का एक कोश बनाते हैं। उन्हें निम्नलिखित अक्षरों द्वारा दर्शाया जाता है–

n	= 1	2	3	4	....
कोश	= K	L	M	N	....

मुख्य क्वांटम संख्या भी बढ़ने के साथ कक्षा का आकार बढ़ता है। दूसरे शब्दों में, इलेक्ट्रॉन नाभिक से दूर स्थित होते हैं। चूँकि एक ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन को धनावेशित नाभिक से दूर होने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है, अत: n के बढ़ने से कक्षक की ऊर्जा बढ़ेगी।

कक्षा, कक्षक एवं इनका महत्त्व

'कक्षा' तथा 'कक्षक' का अर्थ समान नहीं है। कक्षा (जिसे बोर ने प्रतिपादित किया) नाभिक के चारों ओर एक वृत्ताकार पथ होता है, जिसमें इलेक्ट्रॉन गति करता है। 'हाइज़ेनबर्ग के अनिश्चितता सिद्धांत' के अनुसार, इलेक्ट्रॉन के इस पथ का सही निर्धारण करना असंभव है। अतः बोर की कक्षाओं का कोई वास्तविक अर्थ नहीं है। इनके अस्तित्व को कभी भी प्रयोगों द्वारा दर्शाया नहीं जा सकता। इसके विपरीत कक्षक एक क्वांटम यांत्रिकीय धारणा है। यह परमाणु में किसी एक इलेक्ट्रॉन के तरंग-फलन ψ का वर्णन करता है। इसे तीन क्वांटम संख्याओं (n, l, m_l) द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। इसका मान इलेक्ट्रॉन के निर्देशांकों पर निर्भर करता है। वैसे तो ψ का कोई भौतिक अर्थ नहीं होता है, परंतु तरंग-फलन के वर्ग, अर्थात् $|\psi|^2$ का भौतिक अर्थ होता है, किसी परमाणु के किसी बिंदु पर $|\psi|^2$ उस बिंदु पर प्रायिकता घनत्व का मान देता है, प्रायिकता घनत्व $|\psi|^2$ प्रति इकाई आयतन प्रायिकता का मान होता है। $|\psi|^2$ और एक छोटे आयतन (जिसे आयतन अवयव कहा जाता है) का गुणनफल इलेक्ट्रॉन के उस आयतन के पाए जाने की प्रायिकता को व्यक्त करता है। (यहाँ कम आयतन लेने का एक कारण यह है कि $|\psi|^2$ का मान त्रिविम में एक क्षेत्र से दूसरे क्षेत्र में बदला रहता है, परंतु एक छोटे आयन अवयव में इसके मान को स्थिर माना जा सकता है)। किसी दिए गए निश्चित आयतन में इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की कुल प्रायिकता $|\psi|^2$ और संगत आयतन अवयवों के समस्त गुणन-फलों को जोड़कर प्राप्त की जा सकती है। इस प्रकार किसी कक्षक में संभावित इलेक्ट्रॉन वितरण का पता लगाना संभव है।

दिगंशीय क्वांटम संख्या 'l' को कक्षक कोणीय संवेग (orbital angular momentum) या भौम क्वांटम संख्या (subsidiary quantum number) भी कहते हैं। यह कक्षक के त्रिविमीय आकार को परिभाषित करती है। n के दिए गए मान के लिए l के 0 से $n-1$ तक n मान हो सकते हैं। अर्थात् n के दिए गए मान के लिए l के मान $0,1,2,....(n-1)$ हो सकते हैं।

उदाहरणार्थ- जब $n = 1$ होता है, तो l का केवल एक मान 0 होता है, $n = 2$ के लिए l के संभव मान 0 तथा 1 हो सकते हैं $n = 2$ के लिए l के संभव मान 0,1 और 2 होंगे।

प्रत्येक कोश में एक या अधिक उपकोश (sub-shells) या उप-स्तर (sub-levels) होते हैं। किसी मुख्य कोश में उपकोशों की संख्या n के बराबर होती है। उदाहरणार्थ- पहले कोश ($n = 1$) में केवल एक उप-कोश होता है, जो $l = 0$ के संगत होता है। इसी प्रकार ($n = 2$) कोश में दो उप-कोश ($l = 0, 1$) $n = 3$ में तीन उप-कोश ($l = 0, 1, 2$) होते हैं। n के अन्य मानों के लिए भी ऐसा लिखा जा सकता है। किसी कोश के उप-कोशों को दिगंशीय क्वांटम संख्या (l) द्वारा प्रदर्शित करते हैं। l के विभिन्न मानों के संगत उप-कोशों को निम्नलिखित चिह्नों द्वारा दर्शाया जाता है-

l के मान : 0 1 2 3 4 5 ....

उप-कोश के लिए

संकेतन (notation) s p d f g h ......

सारणी 2.4 में दी गई मुख्य क्वांटम संख्या के लिए l के संभव मान और संगत उप-कोशों के संकेतन दिए गए हैं।

सारणी 2.4 उप-कोश संकेतन

n	l	उपकोश संकेतन
1	0	1s
2	0	2s
2	1	2p
3	0	3s
3	1	3p
3	2	3d
4	0	4s
4	1	4p
4	2	4d
4	3	4f

चुंबकीय कक्षक क्वांटम संख्या (magnetic orbital quantum number) 'm_l' समन्वय अक्ष के संगत कक्षकों के त्रिविम अभिविन्यास के बारे में जानकारी देती है। किसी उप-कोश के लिए m_l के $2l + 1$ मान संभव हैं। इन मानों को इस प्रकार दिया जाता है-

$$m_l = -l, -(l-1), -(l-2) .... 0, 1 .... (l-2), (l-1), l$$

अतः $l = 0$ के लिए m_l का एक ही स्वीकृत मान 0 होता है, अर्थात् $2(0) + 1 = 1$, एक s कक्षक होता है। $l = 1$ के लिए $m_l = -1, 0, +1$ हो सकता है $[2(1)+1=3$ p

कक्षक]। $l = 2$ के लिए $m_l = -2, -1, 0, +1$ एवं $+2$ (पाँच d कक्षक) हो सकता है। स्मरणीय है कि m_l के मान l से और l के मान n से प्राप्त होते हैं।

किसी परमाणु में प्रत्येक कक्षक n, l और m_l मानों के समुच्चय द्वारा परिभाषित किया जाता है। अत: क्वांटम संख्याओं $m_l = 2, l = 1, m_l = 0$ द्वारा वर्णित कक्षक ऐसा कक्षक होता है, जो दूसरे कोश के p उपकोश में होता है। यहाँ दी जा रही तालिका में उप-कोश और उससे संबंधित कक्षकों की संख्या का संबंध दिया गया है–

l का मान	0	1	2	3	4	5
उप-कोश संकेतन	s	p	d	f	g	h
कक्षकों की संख्या	1	3	5	7	9	11

इलेक्ट्रॉन प्रचक्रण 's' : किसी परमाणु कक्षक के लिए चिह्नित तीनों क्वांटम संख्याओं को उसकी ऊर्जा, आकार और अभिविन्यास को परिभाषित करने में प्रयुक्त किया जा सकता है, लेकिन बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में देखे गए रेखा-स्पेक्ट्रा की व्याख्या करने में ये क्वांटम संख्याएँ पर्याप्त नहीं हैं। इनमें कुछ रेखाएँ द्विक (दो रेखाएँ पास-पास) तथा कुछ रेखाएँ त्रिक (तीन रेखाएँ पास-पास) होती हैं। तीनों क्वांटम संख्याओं द्वारा अनुमानित ऊर्जा के अलावा यह कुछ और ऊर्जा-स्तरों की उपस्थिति का संकेत करता है।

सन् 1925 में जॉर्ज उहलेनबैक (George Uhlenback) और सैमुअल गाउटस्मिट (Samuel Goudsmit) ने एक चौथी क्वांटम संख्या की उपस्थिति प्रतिपादित की, जो 'इलेक्ट्रॉन-प्रचक्रण क्वांटम संख्या' (m_s) कहलाती है। एक इलेक्ट्रॉन अपने अक्ष पर ठीक वैसे ही प्रचक्रण करता है, जैसे सूर्य के चारों ओर चक्कर काटते समय पृथ्वी अपने अक्ष पर प्रचक्रण करती है। दूसरे शब्दों में– इलेक्ट्रॉन में आवेश और द्रव्यमान के अतिरिक्त नैज (intrinsic) प्रचक्रण कोणीय संवेग होता है। इलेक्ट्रॉन का कोणीय संवेग एक सदिश (vector) राशि है। इसके किसी चुने हुए अक्ष के सापेक्ष दो अभिविन्यास हो सकते हैं, जिन में प्रचक्रण क्वांटम संख्या m_s के द्वारा भेद किया जा सकता है। m_s का मान $+1/2$ या $-1/2$ हो सकता है। इन्हें इलेक्ट्रॉन की दो प्रचक्रण अवस्थाएँ (spin states) भी कहते हैं। आम तौर पर वे तीरों ↑ (ऊपरी प्रचक्रण, spin up) और ↓ (निचला प्रचक्रण, spin down) द्वारा दर्शाए जाते हैं। विभिन्न m_s मान वाले दो इलेक्ट्रॉन (एक $+1/2$ और दूसरा $-1/2$) विपरीत प्रचक्रण वाले कहलाते हैं। किसी कक्षक में दो से अधिक इलेक्ट्रॉन नहीं हो सकते हैं; इन दोनों इलेक्ट्रॉनों का विपरीत प्रचक्रण होना चाहिए।

संक्षेप में हम यह कह सकते हैं कि चारों क्वांटम संख्याएँ निम्नलिखित जानकारियाँ देती हैं–

(i) n से कोश का बोध होता है। यह कक्षक का आकार और काफी हद तक ऊर्जा निर्धारित करता है।

(ii) n^{th} कोश में n उप-कोश होते हैं। l, कक्षक की आकृति बताता है। प्रत्येक प्रकार के उप-कोश में $(2l+1)$ कक्षक होते हैं, अर्थात् प्रत्येक उप-कोश में एक s कक्षक $(l = 0)$, तीन p कक्षक $(l = 1)$ और $5d$ कक्षक $(l = 2)$ हो सकते हैं। l कुछ हद तक बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणु के कक्षक की ऊर्जा का भी निर्धारण करता है।

(iii) m_l कक्षक के अभिविन्यास को प्रदर्शित करता है। l के दिए गए किसी मान के लिए m_l के $(2l + 1)$ मान होते हैं। इतनी ही संख्या प्रत्येक उप-कोश में कक्षकों की होती है। इसका अर्थ यह है कि कक्षकों की संख्या उनके अभिविन्यासों के तरीकों के बराबर होती है।

(iv) इलेक्ट्रॉन के प्रचक्रण के अभिविन्यास को m_s बताता है।

उदाहरण 2.17

मुख्य क्वांटम संख्या $(n = 3)$ से संबंधित कक्षकों की कुल संख्या क्या होती है?

हल

$n = 3$ के लिए, l के 0, 1 तथा 2 मान संभव है। इसलिए एक 3s कक्षक होता है, जिसके लिए, $n = 3$, $l = 0$ और $m_l = 0$) होते हैं; तीन $3p$ कक्षक होते हैं, जिनके लिए $(n = 3, l = 1$ और $m_l = -1, 0, +1)$ होते हैं। इसी प्रकार पाँच 3d कक्षक होते हैं, जिनके लिए $n = 3, l = 2$ और $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ हो सकता है। इसलिए कक्षकों की कुल संख्या $= 1 + 3 + 5 = 9$ कक्षकों की संख्या $= n^2$, अर्थात् $3^2 = 9$ संबंध का उपयोग करके भी समान मान प्राप्त किए जा सकते हैं।

उदाहरण 2.18

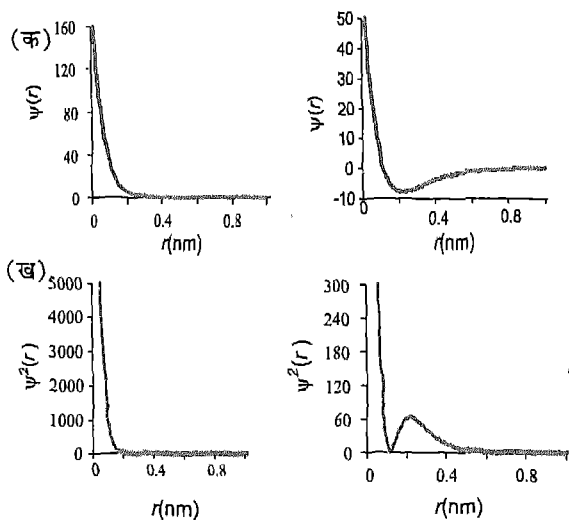
s,p,d,f संकेतन का प्रयोग करके निम्नलिखित क्वांटम संख्याओं वाले कक्षक के बारे में बताइए–

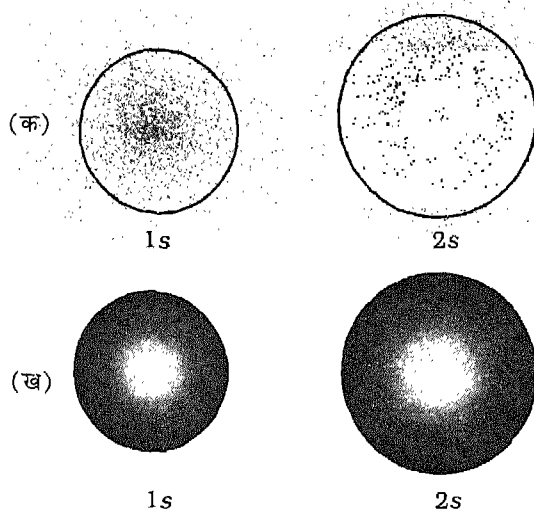
(क) $n = 2, l = 1$ (ख) $n = 4, l = 0$,
(ग) $n = 5, l = 3$, (घ) $n = 3, l = 2$

हल

	n	l	कक्षक
(क)	2	1	$2p$
(ख)	4	0	$4s$
(ग)	5	3	$5f$
(घ)	3	2	$3d$

2.6.2 परमाणु कक्षकों की आकृतियाँ

किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन के कक्षक तरंग-फलन अथवा ψ का अपने आपमें कोई भौतिक अर्थ नहीं होता है। यह केवल इलेक्ट्रॉन के निर्देशांकों (coordinates) का गणितीय फलन होता है। यद्यपि विभिन्न कक्षकों के लिए r (नाभिक से दूरी) के फलन के रूप में संगत तरंग-फलन आरेख भिन्न होते हैं। [चित्र 2.12 (क) 1s (n = 1, l = 0) तथा 2s (n = 2, l = 0) कक्षकों के इस प्रकार के आरेख को व्यक्त करता है।]

चित्र 2.12 (क) कक्षकीय तरंग-फलन $\psi(r)$ के आरेख (ख) 1s एवं 2s कक्षकों के लिए r के फलन के रूप में प्रायिकता घनत्व $\psi^2(r)$ में परिवर्तन के आरेख।

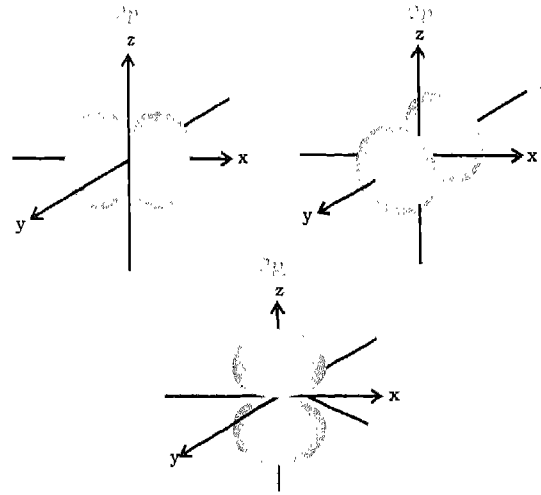
जर्मन भौतिक विज्ञानी मेक्स बोर्न ने बताया कि किसी बिंदु पर तरंग-फलन का वर्ग (अर्थात् ψ^2) उस बिंदु पर इलेक्ट्रॉन के घनत्व की प्रायिकता को दर्शाता है। [चित्र 2.12 (ख) में 1s तथा 2s कक्षक के लिए ψ^2 के परिवर्तन को r के फलन के रूप में दर्शाया गया है। यहाँ आप देख सकते हैं कि 1s तथा 2s के वक्र भिन्न हैं। यह देखा जा सकता है कि 1s कक्षक के लिए प्रायिकता घनत्व नाभिक पर अधिकतम है, जो नाभिक से दूर जाने पर घटता जाता है। दूसरी ओर, 2s कक्षक के लिए प्रायिकता घनत्व पहले तेजी से शून्य तक घटता है, फिर बढ़ना प्रारंभ होता है। जैसे-जैसे r का मान बढ़ता है, वैसे-वैसे एक लघु अधिकतम (small maxima) के पश्चात् यह पुनः शून्य के निकट तक घटता है। वह क्षेत्र, जहाँ यह प्रायिकता घनत्व शून्य हो जाता है, 'नोडल सतह' या 'नोड' कहलाता है। सामान्यतः ns कक्षक के (n −1) नोड होते हैं, अर्थात् मुख्य क्वांटम संख्या n के साथ नोडों की संख्या बढ़ जाती है। दूसरे शब्दों में, 2s कक्षक के लिए नोडों की संख्या एक तथा 3s के लिए दो होती है। आगे के कक्षकों के लिए भी यह इसी प्रकार बढ़ती है। ये प्रायिकता घनत्व परिवर्तन आवेश अभ्र के पदों में समझे जा सकते हैं (चित्र 2.13 क)। इन चित्रों में बिंदुओं (dots) का घनत्व उस क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन प्रायिकता घनत्व दर्शाता है।

चित्र 2.13 (क) 1s एवं 2s परमाणु कक्षकों के लिए प्रायिकता घनत्व आरेख बिंदुओं का घनत्व उस क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन पाए जाने के प्रायिकता-घनत्व को दर्शाता है। (ख) 1s एवं 2s कक्षकों के लिए परिसीमा-सतह आरेख

कक्षकों की आकृति को विभिन्न कक्षकों के लिए स्थिर प्रायिकता घनत्व वाले सीमा-सतह आरेखों (boundary surface diagrams) द्वारा काफी सही ढंग से प्रदर्शित किया जा सकता है। इस निरूपण में किसी कक्षक के लिए एक ऐसी परिसीमा-सतह या परिपृष्ठ (contour surface) को आरेखित किया जाता है, जिसपर प्रयिकता घनत्व $|\psi|^2$ का मान स्थिर है। सैद्धांतिक रूप में, किसी कक्षक के लिए ऐसे कई

परिसीमा-सतह आरेख संभव होते हैं, परंतु किसी दिए गए कक्षक के लिए स्थिर प्रायिकता घनत्व* वाले केवल वे परिसीमा-सतह आरेख ही कक्षक की आकृति के अच्छे निरूपण माने जाते हैं, जिनके द्वारा निर्धारित क्षेत्र या आयतन में इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता काफी अधिक (जैसे 90%) होती है। $1s$ एवं $2s$ कक्षकों के लिए परिसीमा-सतह आरेखों को चित्र 2.13(ख) में दर्शाया गया है। आप पूछ सकते हैं कि हम ऐसा परिपृष्ठ आरेख क्यों नहीं बनाते हैं, जिसमें इलेक्ट्रॉन पाए जाने की प्रायिकता 100% हो? इसका उत्तर यह है कि नाभिक से किसी निश्चित दूरी पर भी इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की कुछ प्रायिकता अवश्य होती है, भले ही उसका मान बहुत कम क्यों न हो। इसलिए निश्चित आकार के ऐसे परिसीमा-सतह आरेखों को बनाना संभव नहीं है, जिनके अंदर इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता 100% हो। s कक्षक के लिए परिसीमा सतह का आरेख गोलीय होता है, जिसके केंद्र में नाभिक है।

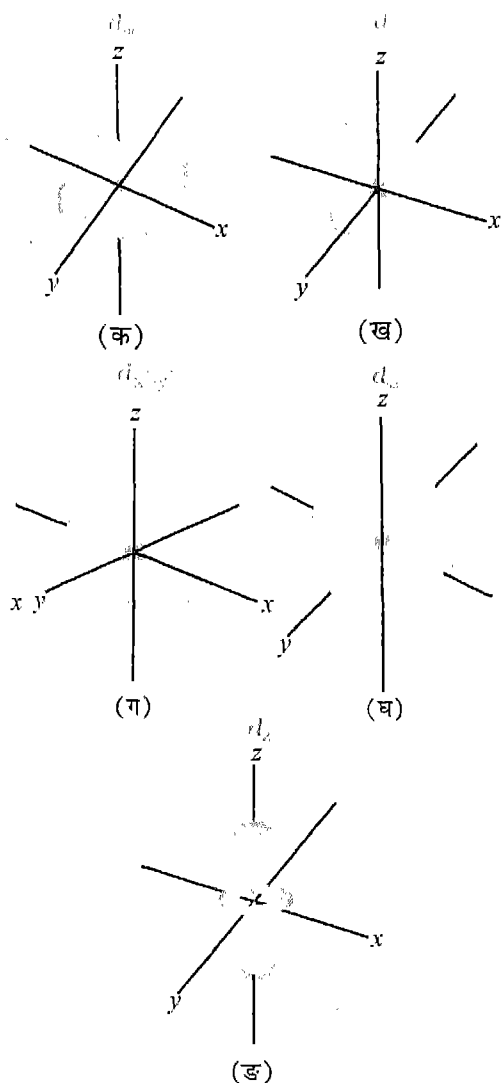
दो विमाओं में यह गोला एक वृत्त की तरह दिखाई देता है। इस गोले की परिसीमा के अंदर इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता 90% होती है।

इस प्रकार $1s$ तथा $2s$ कक्षक गोलीय आकृति के हैं। वास्तव में सभी s- कक्षक गोलीय सममिति के होते हैं। ऐसा भी देखा गया है कि n बढ़ने के साथ s कक्षक का आकार भी बढ़ जाता है, अर्थात् $4s > 3s > 2s > 1s$ और मुख्य क्वांटम संख्या के बढ़ने के साथ इलेक्ट्रॉन नाभिक से दूर हो जाता है।

चित्र 2.14 में तीन $2p$ कक्षकों $(l = 1)$ के परिसीमा-सतह आरेख दिखाए गए हैं। इन आरेखों में नाभिक मूल बिंदु पर होता है यहाँ s कक्षकों के विपरीत, परिसीमा- सतह आरेख गोलाकार नहीं होते हैं। इसकी अपेक्षा प्रत्येक p- के दो भाग होते हैं, जिन्हें 'पालियाँ' (lobes) कहा जाता है। ये नाभिक से गुज़रने वाले तल के दोनों ओर स्थित हैं। जहाँ दोनों पालियाँ एक दूसरे को स्पर्श करती हैं, उस तल पर प्रायिकता घनत्व फलन शून्य होता है। तीनों p कक्षकों की आकृति और ऊर्जा एक समान होती है। ये कक्षक केवल पालियों के अभिविन्यासों में आपस में भिन्न होते हैं, क्योंकि ये पालियाँ x, y या z अक्षों की ओर निर्दिष्ट मानी जा सकती हैं, इसलिए उन्हें $2p_x$ $2p_y$ तथा $2p_z$ द्वारा दर्शाया जाता है। यहाँ यह उल्लेखनीय है कि m_l को मानों (-1, 0 और +1) तथा x, y और z अक्षों के बीच कोई संबंध नहीं है। हमारे लिए यह याद रखना पर्याप्त है कि चूँकि m_l के तीन संभव मान होते हैं, अतः तीन p कक्षक होंगे, जिनके अक्ष आपस में एक दूसरे के लंबवत होते हैं। s कक्षकों की तरह, p कक्षकों के लिए भी मुख्य क्वांटम संख्या के बढ़ने के साथ कक्षकों का आकार और ऊर्जा बढ़ते हैं। अतः विभिन्न p कक्षकों का आकार और ऊर्जा $4p > 3p > 2p$ क्रम में होते हैं। इसके अतिरिक्त s कक्षकों के समान, p कक्षकों के प्रायिकता- घनत्व फलन भी शून्य से गुजरते हैं। नोडों की संख्या $n - 2$ द्वारा दी जाती है, अर्थात् $3p$ कक्षक के लिए त्रिज्य नोड एक, $4p$ के लिए दो और इससे आगे भी इसी क्रम में होते हैं।

चित्र 2.14 तीन $2p$ कक्षकों के परिसीमा-सतह आरेख

$l = 2$ के लिए कक्षक, d कक्षक कहलाता है और मुख्य क्वांटम संख्या (n) का मान 3 होता है, क्योंकि l का मान $n - 1$ से अधिक नहीं हो सकता है। इसमें m_l के पाँच मान होते हैं (-2, -1, 0 + 1 और +2) और इस प्रकार पाँच d कक्षक होते हैं। d कक्षकों के परिसीमा-सतह आरेख चित्र 2.15 में दिखाए गए हैं।

पाँच d कक्षकों को dxy, d_{yz}, d_{xz}, $d_{x^2-y^2}$ तथा d_{z^2} कहा जाता है। पहले चार d कक्षकों की आकृति एक जैसी होती है और पाँचवें dz^2 की भिन्न होती है, लेकिन पाँचों कक्षकों की ऊर्जा बराबर होती है। $n > 3$ वाले d कक्षकों ($4d, 5d$, ---) की समान आकृतियाँ होती हैं, लेकिन ऊर्जा तथा आकार भिन्न होते हैं।

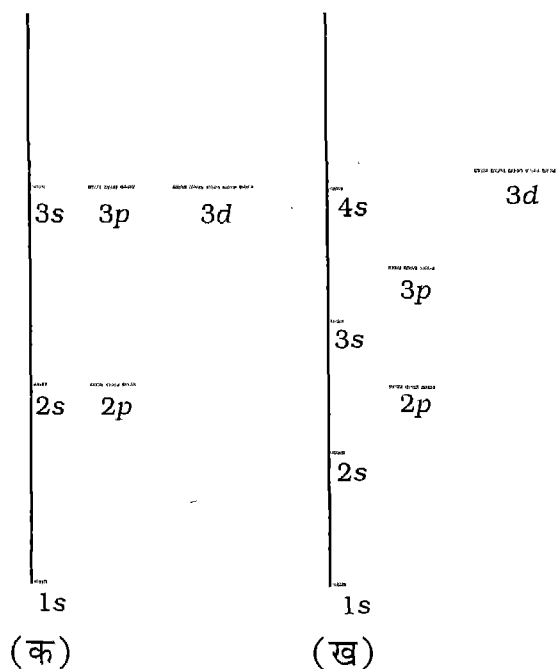
*यदि प्रायिकता घनत्व $|\psi|^2$ एक दी हुई सतह पर स्थायी है। तो उस सतह पर $|\psi|$ भी स्थायी होगा। $|\psi|^2$ और $|\psi|$ के लिए परिसीमा-सतहें एक समान होंगी।

चित्र 2.15 पाँच 3d कक्षकों के परिसीमा-सतह आरेख

त्रिज्य नोडों (अर्थात् जब प्रायिकता-घनत्व फलन शून्य हो) के अलावा np और nd कक्षकों के लिए प्रायिकता-घनत्व फलन तल पर शून्य होते हैं। यह नाभिक से गुजरते हुए तल पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिए, P_z कक्षक में xy तल नोडल तल है। d_{xy} कक्षक में नाभिक से गुजरते हुए और z- अक्ष पर xy तल को भेदते हुए दो नोडल तल होते हैं। इन्हें 'कोणीय नोड' कहा जाता है और कोणीय नोडों की संख्या l से दी जाती है, अर्थात् p कक्षकों के लिए एक, d कक्षकों के लिए दो तथा अन्य के लिए इसी प्रकार कोणीय नोड होते हैं। नोडों की कुल संख्या $(n-1)$, अर्थात् कोणीय नोड l और त्रिज्य नोड $(n-l-1)$ का योग होगी

2.6.3 कक्षकों की ऊर्जाएँ

हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा केवल मुख्य क्वांटम संख्या द्वारा निर्धारित होती है। अत: कक्षकों की ऊर्जा निम्नलिखित क्रम में बढ़ती है:–

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \ldots \quad (2.24)$$

और इन्हें चित्र 2.16 में दर्शाया गया है। हालाँकि $2s$ और $2p$ कक्षकों की आकृतियाँ भिन्न होती हैं, फिर भी इन दोनों कक्षकों $2s$ या $2p$ में उपस्थिति इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा बराबर होगी। समान ऊर्जा वाले कक्षकों को **समभ्रंश** (degenerate) कहा जाता है। जैसा पहले बताया गया है, हाइड्रोजन परमाणु में $1s$ कक्षक सबसे स्थायी स्थिति के संगत होता है। यह **तलस्थ अवस्था** (ground state) कहलाती है। इस कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉन नाभिक द्वारा सर्वाधिक प्रबलता से आकर्षित रहता है हाइड्रोजन परमाणु में 2s, 2p या उच्च कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉन को **उत्तेजित अवस्था** (excited state) में कहा जाता है।

चित्र 2.16 (क) हाइड्रोजन परमाणु और (ख) बहु-इलेक्ट्रॉनी परमाणुओं के कुछ इलेक्ट्रॉन कोशों के ऊर्जा-स्तर आरेख। ध्यान दीजिए कि हाइड्रोजन परमाणु के लिए समान मुख्य क्वांटम-संख्या हेतु भिन्न-भिन्न द्विगंशी क्वांटम संख्या होने पर भी उनकी ऊर्जा समान होती है। बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में समान मुख्य क्वांटम संख्या वाले कक्षकों की ऊर्जा भिन्न द्विगंशी क्वांटम संख्या वाले कक्षकों के लिए भिन्न होती है।

हाइड्रोजन परमाणु के विपरीत एक बहु इलेक्ट्रॉन परमाणु के इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा केवल अपनी मुख्य क्वांटम संख्या (कोश) पर ही नहीं, बल्कि द्विगंशी क्वांटम संख्या (उप-कोश) पर भी निर्भर करती है। अर्थात् दी गई मुख्य क्वांटम संख्या के लिए *s*, *p*, *d*, *f* ... की ऊर्जाएँ भिन्न होती हैं। उप-कोशों में भिन्न ऊर्जाओं का कारण बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में इलेक्ट्रॉनों के आपस में प्रतिकर्षण की उपस्थिति है। हाइड्रोजन परमाणु में ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन और धनावेशित नाभिक के बीच आकर्षण एकमात्र विद्युत् अन्योन्य क्रिया है। बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन तथा नाभिक के बीच आकर्षण के अलावा परमाणु में उपस्थित एक इलेक्ट्रॉन का दूसरे से प्रतिकर्षण भी होता है। इस प्रकार एक बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणु में इलेक्ट्रॉन का स्थायित्व प्रतिकर्षण की तुलना में अधिक आकर्षण अन्योन्य क्रियाएँ हैं। सामान्यतः बाहरी कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन के अंदर के इलेक्ट्रॉनों से प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रिया अधिक महत्त्वपूर्ण है। दूसरी ओर नाभिक में धनावेश *(Ze)* बढ़ने के कारण इलेक्ट्रॉनों में आकर्षण अन्योन्य क्रियाएँ बढ़ती हैं। अंदर कोशों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों के कारण बाहरी कोश का इलेक्ट्रॉन नाभिक के आवेश *(Ze)* को पूरी तरह महसूस नहीं कर पाता है, अर्थात् आंतरिक इलेक्ट्रॉनों द्वारा नाभिक के धनावेश पर आंशिक आवरण के कारण इस आवेश का प्रभाव पूरा नहीं पड़ता। इसे आंतरिक इलेक्ट्रॉनों द्वारा बाह्य इलेक्ट्रॉनों का नाभिक से **परिरक्षण** (shielding) कहा जाता है और नाभिक का कुल धनावेश, जो इलेक्ट्रॉन पर प्रभावी होता है। **प्रभावी नाभिकीय आवेश** $Z_{eff}e$ (effective nuclear charge) कहलाता है। आंतरिक इलेक्ट्रॉनों द्वारा परिरक्षण के बावजूद नाभिकीय आवेश में वृद्धि के साथ बाह्य इलेक्ट्रॉन द्वारा महसूस किया आकर्षण-बल बढ़ जाता है। दूसरे शब्दों में, नाभिक और इलेक्ट्रॉन के बीच अन्योन्य क्रिया की ऊर्जा (अर्थात् कक्षक ऊर्जा) परमाणु संख्या (Z) के बढ़ने के साथ घट (अर्थात् अधिक ऋणात्मक हो) जाती है।

आकर्षण एवं प्रतिकर्षण, दोनों अन्योन्य क्रियाएँ कोश तथा कक्षक की आकृति (जिसमें इलेक्ट्रॉन उपस्थित है) पर निर्भर करती हैं। उदाहरण के लिए- गोलाकार आकृति के कारण, s कक्षक *p* कक्षक की तुलना में नाभिक का परिरक्षण अधिक प्रभावी तरीके से करता है। इसी प्रकार, अपनी आकृतियों में अंतर के कारण *p* कक्षक *d* कक्षकों की तुलना में अधिक परिरक्षण करते हैं, चाहे ये सभी कक्षक एक ही कोश में हैं। इसके अलावा अपनी गोलाकार आकृति के कारण *s* कक्षक इलेक्ट्रॉन *p* कक्षंक इलेक्ट्रॉन की तुलना में और *p* कक्षक इलेक्ट्रॉन *d* कक्षक इलेक्ट्रॉन की तुलना में नाभिक के पास अधिक समय व्यतीत करता है। दूसरे शब्दों में- दिए गए कोश (मुख्य क्वांटम संख्या) के लिए दिगंशी क्वांटम संख्या (l) बढ़ने के साथ कक्षक द्वारा महसूस किया Z_{eff} घट जाता है, अर्थात् *p* कक्षक की तुलना में *s* कक्षक और *d* की तुलना में *p* कक्षक नाभिक से अधिक दृढ़ता से बंधा रहता है। *p* कक्षक की तुलना में *s* कक्षक की और *d* कक्षक की तुलना में *p* कक्षक की ऊर्जा कम होती है, इत्यादि। चूँकि नाभिक के प्रति परिरक्षण की मात्रा भिन्न-भिन्न कक्षकों के लिए भिन्न होती है। अतः एक ही कोश (मुख्य क्वांटम संख्या) में कक्षकों की ऊर्जाओं का विपाटन (splitting) हो जाता है, अर्थात् जैसा पहले बताया जा चुका है, कक्षक की ऊर्जा n तथा l के मानों पर निर्भर करती है। गणितीय रूप से n और l पर कक्षकों की ऊर्जाओं की निर्भरता काफी जटिल होती है, लेकिन n तथा l के संयुक्त मान के लिए एक सरल नियम है। $(n+l)$ का मान जितना निम्न होगा कक्षक की ऊर्जा भी उतनी ही कम होगी। यदि दो कक्षकों का $(n+l)$ मान समान हो, तो निम्न n के मान वाले कक्षक की ऊर्जा निम्न होगी। सारणी 2.5 में $(n+l)$ नियम दिया गया है और चित्र 2.16 में बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं के ऊर्जा दर्शाई गई है। ध्यान देने योग्य बात यह भी है कि किसी विशेष कोश के विभिन्न उप कोशों (बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में) की ऊर्जाएँ भिन्न-भिन्न होती हैं। हालाँकि हाइड्रोजन परमाणु में इनकी ऊर्जाएँ समान होती हैं। अंत में यह बताना उचित होगा कि परमाणु संख्या (Z_{eff}) बढ़ने के साथ समान उप-कोशों वाले कक्षकों की ऊजाएँ कम होती जाती हैं। उदाहरण के लिए- हाइड्रोजन परमाणु के 2*s* कक्षक की ऊर्जा, लीथियम के 2*s* कक्षक की तुलना में अधिक होगी और सोडियम की तुलना में लीथियम की ऊर्जा अधिक होगी। यही क्रम आगे भी जारी रहेगा। जैसे-

$$E_{2s}(H) > E_{2s}(Li) > E_{2s}(Na) > E_{2s}(K).$$

2.6.4 परमाणु में कक्षकों का भरा जाना

विभिन्न परमाणुओं के कक्षकों में इलेक्ट्रॉन ऑफबाऊ नियम के अनुसार भरे जाते हैं। 'ऑफबाऊ नियम', पाउली अपवर्जन सिद्धांत (Pauli's exclusion principle), हुंड के अधिकतम बहुकता नियम (Hund's maximum multiplicity rule) और कक्षकों की आपेक्षिक ऊर्जाओं पर आधारित है।

ऑफबाऊ नियम

जर्मन भाषा में 'ऑफबाऊ' शब्द का अर्थ है- 'निर्माण होना' 'कक्षकों का निर्माण' होने का अर्थ है- कक्षकों का इलेक्ट्रॉनों द्वारा भरा जाना। इस नियम के अनुसार- **'परमाणुओं की**

तलस्थ अवस्था में, कक्षकों को उनकी ऊर्जा के बढ़ते क्रम में भरा जाता है।

सारणी 2.5 (n + l) नियम के आधार पर बढ़ती ऊर्जा के साथ कक्षकों की व्यवस्था

कक्षक	n का मान	l का मान	n + l का मान	
1s	1	0	1 + 0 = 1	
2s	2	0	2 + 0 = 2	
2p	2	1	2 + 1 = 3	2*p* (*n*=2) की ऊर्जा 3s से कम होती है
3s	3	0	3 + 0 = 3	3*s* (*n*=3)
3p	3	1	3 + 1 = 4	3*p* (*n* =3) की ऊर्जा 4s से कम होती है
4s	4	0	4 + 0 = 4	4*s* (*n* =4)
3d	3	2	3 + 2 = 5	3*d* (*n* =3) की ऊर्जा 4p से कम होती है
4p	4	1	4 + 1 =5	4*p* (*n* =4)

दूसरे शब्दों में– इलेक्ट्रॉन पहले सबसे कम ऊर्जा वाले उपलब्ध कक्षक में जाते हैं और उनको भरने के बाद उच्च ऊर्जा वाले कक्षकों को भरते हैं।

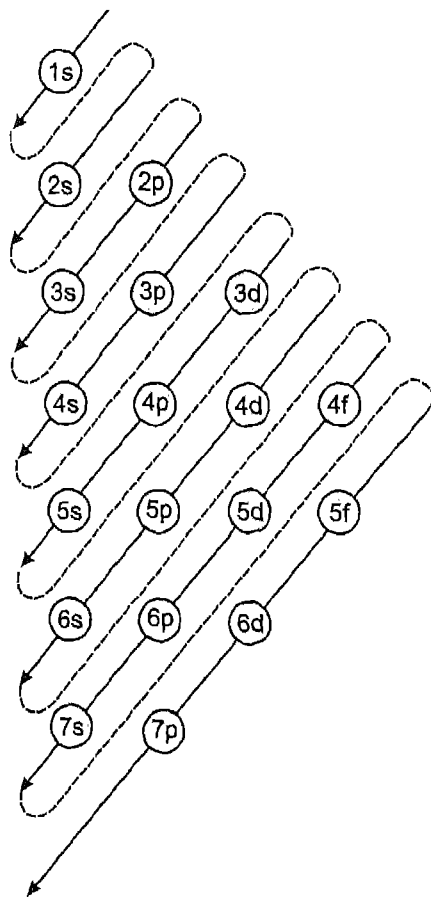
कक्षकों की ऊर्जा का बढ़ता क्रम, अर्थात् उनको भरे जाने का क्रम इस प्रकार है–

1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 4*s*, 3*d*, 4*p*, 5*s*, 4*d*, 5*p*, 4*f*, 5*d*, 6*p*, 7*s*...

इस क्रम को चित्र 2.17 में दिखाई गई विधि द्वारा याद किया जा सकता है। सबसे ऊपर से शुरू करते हुए तीर की दिशा कक्षकों के भरने का क्रम दर्शाती है।

पाउली अपवर्जन सिद्धांत

विभिन्न कक्षकों में भरे जाने वाले इलेक्ट्रॉनों की संख्या अपवर्जन सिद्धांत द्वारा नियंत्रित होती है, जिसे ऑस्ट्रिया के वॉल्फगांग पाउली नामक एक वैज्ञानिक ने दिया था। इस सिद्धांत के अनुसार–

किसी परमाणु में उपस्थित दो इलेक्ट्रॉनों की चारों क्वांटम संख्याएँ एक समान नहीं हो सकती हैं। पाउली अपवर्जन सिद्धांत को इस प्रकार भी कहा जा सकता है–

चित्र 2.17 कक्षकों को भरने का क्रम

"केवल दो इलेक्ट्रॉन एक कक्षक में रह सकते हैं। इन इलेक्ट्रॉनों के प्रचक्रण विपरीत होने चाहिए।" इसका अर्थ है कि दो इलेक्ट्रॉनों की तीन क्वांटम संख्याएँ, n,l तथा m_l एक समान हो सकती हैं, लेकिन उनकी प्रचक्रण क्वांटम संख्या भिन्न होनी चाहिए। किसी कक्षक के इलेक्ट्रॉनों में पाउली अपवर्जन सिद्धांत द्वारा लगाया गया नियंत्रण किसी उप-कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की क्षमता की गणना करने में सहायक होता है। उदाहरण के लिए, 1*s* में एक कक्षक होता है। इस प्रकार 1*s* उप-कोश में इलेक्ट्रॉनों की अधिकतम संख्या दो हो सकती है। *p* तथा *d* उप-कोशों में अधिकतम संख्या क्रमशः 6 तथा 10 हो सकती है, इत्यादि। इसे संक्षेप इस प्रकार कहा जा सकता है–

मुख्य क्वांटम संख्या *n* वाले कोश में इलेक्ट्रॉनों की संख्या $2n^2$ के बराबर होती है।

हुंड का अधिकतम बहुकता का नियम

यह नियम एक ही उप-कोश से संबंधित कक्षकों को भरने के लिए लागू किया जाता है। इन कक्षकों की ऊर्जा बराबर होती

है। उन्हें 'समभ्रंश कक्षक' (degenerate orbitals) कहते हैं। यह नियम इस प्रकार है: **एक ही उप-कोश के कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन तब तक नहीं होता है, जब तक उस उप-कोश के सभी कक्षकों में एक-एक इलेक्ट्रॉन न आ जाए।**

क्योंकि तीन *p*, पाँच *d* तथा सात *f* कक्षक होते हैं, अत: *p*, *d* और *f* कक्षकों में युग्मन क्रमशः चौथे, छठवें और आठवें इलेक्ट्रॉन के भरने पर प्रारंभ होगा। यह देखा गया है कि आधे भरे और पूरे भरे समभ्रंश कक्षकों का स्थायित्व उनकी सममिति के कारण अधिक होता है देखें (खंड 2.6.6)।

2.6.5 परमाणुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

परमाणुओं के कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के वितरण को उनका **इलेक्ट्रॉनिक विन्यास** (electronic configuration) कहा जाता है। यदि विभिन्न परमाणु कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के भरे जाने से संबंधित मूल नियमों को ध्यान में रखा जाए, तो विभिन्न परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों को आसानी से लिखा जा सकता है।

परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को दो तरीके से निरूपित किया जा सकता है। वे हैं–

(i) $s^a\ p^b\ d^c$ .... संकेतन

(ii) कक्षक-आरेख

s p d

पहले संकेतन में उप-कोश को संगत अक्षर चिह्न से निरूपित किया जाता है और उप-कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या को मूर्धांक a, b, c .... इत्यादि के रूप में दर्शाते हैं। विभिन्न कोशों के लिए निरूपित समान उप-कोश का विभेदन उसके संगत उप-कोश के सामने मुख्य क्वांटम संख्या को लिखकर किया जाता है। दूसरे संकेतन उप-कोश के प्रत्येक कक्षक को एक बॉक्स द्वारा दर्शाया जाता है और इलेक्ट्रॉन के धन-प्रचक्रण को ↑ जैसे तीर और ऋण-प्रचक्रण को ↓ जैसे तीर से दर्शाया जा सकता है। पहले संकेतन की तुलना में दूसरे संकेतन का लाभ यह है कि इससे चारों क्वांटम संख्याओं को दर्शाया जा सकता है।

हाइड्रोजन परमाणु में केवल एक ही इलेक्ट्रॉन होता है, जो सबसे कम ऊर्जा वाले कक्षक में जाता है, जिसे 1*s* कक्षक कहते हैं। अत: हाइड्रोजन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^1$ होता है। इसका अर्थ यह है कि इसके 1*s* कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन होता है। हीलियम (He) का दूसरा इलेक्ट्रॉन भी 1*s* कक्षक में जा सकता है। अत: हीलियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2$ होता है। जैसा ऊपर बताया गया है– दो इलेक्ट्रॉन एक-दूसरे से विपरीत प्रचक्रण में होते हैं। उसे कक्षक आरेख से देखा जा सकता है।

H [↑] He [↑↓]
1s 1s

लिथियम (Li) का तीसरा इलेक्ट्रॉन पाउली अपवर्जन सिद्धांत के कारण 1*s* कक्षक में नहीं जा सकता है। अत: वह अगले कक्षक 2*s* में जाता है। इस प्रकार लिथियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^1$ होगा।

2*s* कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन और आ सकता है। अत: बेरिलियम परमाणु का विन्यास $1s^2 2s^2$ होता है (सारणी 2.6 में तत्त्वों के परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों को देखें)।

अगले छ: तत्त्वों में 2*p* कक्षक एक-एक करके भरे जाते हैं। अत: इन तत्त्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास इस प्रकार होता है–

बोरॉन (B, $1s^2 2s^2 2p^1$),
कार्बन (C, $1s^2 2s^2 2p^2$),
नाइट्रोजन (N, $1s^2 2s^2 2p^3$),
ऑक्सीजन (O, $1s^2 2s^2 2p^4$),
फ्लुओरीन (F, $1s^2 2s^2 2p^5$),
निऑन (Ne, $1s^2 2s^2 2p^6$).

2*p* कक्षकों को भरने की प्रक्रिया निऑन पर जाकर समाप्त होती है। इन तत्त्वों के कक्षा-चित्र इस प्रकार दर्शाए जा सकते हैं–

सोडियम (Na, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) से ऑर्गन (Ar, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) तक के सभी तत्त्वों के परमाणुओं में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास की पद्धति *Li* से *Ne* तक के तत्त्वों के समान होती है। यहाँ अंतर केवल यह होता है कि अब 3*s* तथा 3*p* कक्षक भरे जाते हैं। इस प्रक्रिया को सरल किया जा सकता है, बशर्ते पहले दो कोशों के कुल इलेक्ट्रॉनों को निऑन (Ne) तत्त्व के नाम से निरूपित किया जाए। सोडियम से ऑर्गन तक

के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को ऐसे लिखा जा सकता है– (Na, [Ne]$3s^1$), (Ar, [Ne] $3s^2 3p^6$)। पूर्ण रूप से भरे कोशों के इलेक्ट्रॉनों को 'क्रोड इलेक्ट्रॉन' कहते हैं, और वे इलेक्ट्रॉन, जो उच्चतम मुख्य क्वांटम संख्या के इलेक्ट्रॉनिक कोश में भरे जाते हैं, संयोजकता इलेक्ट्रॉन कहलाते हैं। उदाहरण के लिए– Ne में इलेक्ट्रॉन, क्रोड इलेक्ट्रॉन हैं और Na से Ar तक इलेक्ट्रॉन संयोजी इलेक्ट्रॉन हैं। पोटैशियम (K) तथा कैल्सियम (Ca) में 3d कक्षक की तुलना में 4s कक्षक की ऊर्जा कम होने के कारण प्रथम और द्वितीय इलेक्ट्रॉन क्रमशः 4s कक्षक में जाते हैं।

स्कैंडियम से प्रारंभ करने पर एक नया लक्षण दिखाई देता है। $3d$ कक्षक की ऊर्जा $4p$ कक्षक की तुलना में कम होने के कारण इसमें इलेक्ट्रॉन पहले भरते हैं। परिणामस्वरूप अगले दस तत्त्वों– स्कैंडियम (Sc), टाइटेनियम (Ti), वैनेडियम (V), क्रोमियम (Cr), मैंगनीज (Mn), आयरन (Fe), कोबाल्ट (Co), निकैल (Ni), कॉपर (Cu) तथा जिंक (Zn) में पाँचों $3d$ कक्षकों में इलेक्ट्रॉन उत्तरोत्तर भरे जाते हैं। हम यह देखकर चकित हो सकते हैं कि क्रोमियम तथा कॉपर में $3d$ कक्षक में चार तथा नौ इलेक्ट्रॉनों की जगह क्रमशः पाँच और दस इलेक्ट्रॉन होते हैं। इसका कारण यह है कि आधे एवं पूरे भरे कक्षक अधिक स्थायी होते हैं, अर्थात् उनकी ऊर्जा कम होती है। p^3, p^6, d^5, d^{10}, f^7, f^{14} इत्यादि विन्यास, जिनमें कक्षक या तो आधे या पूरे भरे हैं, अधिक स्थायी होते हैं। अतः क्रोमियम तथा कॉपर में d^5 और d^{10} विन्यासों को प्राथमिकता मिलती है (खण्ड 2.6.6)। ध्यान दें कि अपवाद भी मिलते हैं।

$3d$ कक्षकों के भरने के बाद गैलियम (Ga) से $4p$ कक्षकों का भरना शुरू होता है और क्रिप्टन (Kr) पर पूरा होता है। अगले 18 तत्त्वों– रूबीडियम (Rb) से जीनॉन (Xe) तक $5s$, $4d$ तथा $5p$ कक्षकों के भरने की वही पद्धति होती है, जो $4s$, $3d$ और $4p$ कक्षकों की थी। इसके बाद 6s कक्षकों का भरना प्रारंभ होता है। सीज़ियम (Cs) तथा बेरियम (Ba) में इस कक्षक में क्रमशः एक और दो इलेक्ट्रॉन होते हैं। उसके बाद लैंथेनम (La) से मर्करी (Hg) तक $4f$ और $5d$ कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं। इसके बाद $6p$, $7s$ और अंततः $5f$ एवं $6d$ कक्षकों को भरा जाता है। यूरेनियम (U) के बाद के तत्त्व कम स्थायी होते हैं और उन्हें कृत्रिम रूप से प्राप्त किया जाता है। सारणी 2.6 में ज्ञात तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (स्पेक्ट्रमी विधियों द्वारा निर्धारित) दिए गए हैं।

आप यह पूछ सकते हैं कि आखिर इन विन्यासों को जानने से क्या लाभ होगा? आधुनिक रसायन विज्ञान के अध्ययन में रासायनिक व्यवहार को समझने और उसकी व्याख्या करने में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को ही आधार माना जाता है। उदाहरण के लिए कुछ प्रश्नों, जैसे– दो या दो से अधिक परमाणु मिलकर अणु क्यों बनाते हैं,? कोई तत्त्व धातु अथवा अधातु क्यों होता है? He तथा Ar जैसे तत्त्व क्रियाशील क्यों नहीं होते हैं, जबकि हैलोजेन जैसे तत्त्व क्रियाशील होते हैं– इन सब के उत्तर इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर दिए जा सकते हैं। डाल्टन के परमाणु मॉडल से इनका स्पष्टीकरण नहीं किया जा सकता। अतः आधुनिक रसायन विज्ञान के कई पहलुओं को भली प्रकार समझने के लिए इलेक्ट्रॉनिक संरचना की पूरी जानकारी होना अति आवश्यक है।

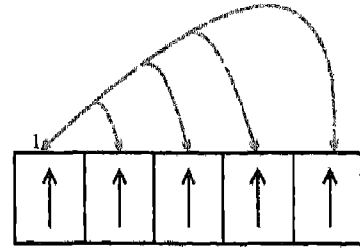
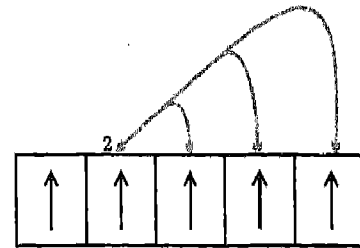
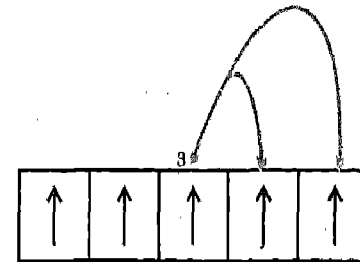
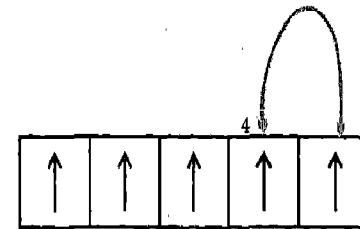
2.6.6 पूर्णरूपेण पूरित एवं अर्धपूरित उप-कोशों का स्थायित्व

किसी तत्त्व का तलस्थ अवस्था इलेक्ट्रॉनिक विन्यास उसकी न्यूनतम ऊर्जा से संबंधित अवस्था होती है। अधिकांश परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास भाग 2.6.5 में दिए मूलभूत नियमों का अनुसरण करते हैं। परंतु कुछ तत्त्वों (जैसे– Cu तथा Cr में, जहाँ दो उप-कोशों ($4s$ तथा $3d$) की ऊर्जाओं में कम अंतर होता है) एक इलेक्ट्रॉन कम ऊर्जा वाले उपकोश s से अधिक ऊर्जा वाले उपकोश में स्थानांतरित हो जाता है, बशर्ते इस स्थानांतरण से उपकोश के सभी उच्च ऊर्जा वाले कक्षक प्राप्त हों, जो पूर्णपूरित या अर्धपूरित हों। अतः Cr तथा Cu के संयोजी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्रमशः $3d^5$, $4s^1$ तथा $3d^{10}$, $4s^1$ होंगे, न कि $3d^4$, $4s^2$ तथा $3d^9$, $4s^2$। ऐसा पाया गया है कि इन इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों में अतिरिक्त स्थायित्व होता है।

अर्धपूरित तथा पूर्णपूरित उप-कोशों के स्थायित्व के कारण
पूर्णपूरित तथा अर्धपूरित उपकोशों के स्थायित्व के कारण निम्नलिखित हैं–

1. इलेक्ट्रॉनों का सममित वितरण : यह भली-भाँति विदित है कि सममिति स्थायित्व प्रदान करती है। पूर्णतः भरे हुए या अर्धपूरित उपकोशों में इलेक्ट्रॉनों का वितरण सममित होता है। अतः ये अधिक स्थायी होते हैं। एक ही उपकोश में (यहाँ 3d) इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा समान होती है, परंतु उसके त्रिविम वितरण भिन्न होते हैं। फलस्वरूप ये एक-दूसरे को आपेक्षिक रूप से कम परिरक्षित करते हैं तथा इलेक्ट्रॉन नाभिक द्वारा अधिक प्रबलता से आकर्षित हो जाते हैं।

2. विनिमय ऊर्जा : यह स्थायीकरण प्रभाव तब उत्पन्न होता है, जब दो या दो से अधिक इलेक्ट्रॉन (जिनके प्रचक्रण समान होते हैं) एक उपकोश के समभ्रंश कक्षकों में उपस्थित होते हैं। ये इलेक्ट्रॉन अपना स्थान विनिमय करने की प्रवृत्ति रखते हैं। इस विनिमय के कारण मुक्त ऊर्जा, 'विनिमय ऊर्जा' (exchange energy) कहलाती है। संभावित विनिमयों की संख्या तब अधिकतम होती है, जब उप-कोश पूर्णतः भरे या अर्धपूरित (half filled) होते हैं (चित्र 2.18)। इसके फलस्वरूप विनिमय ऊर्जा अधिकतम होती है तथा इसी प्रकार स्थायित्व भी अधिकतम होता है।

आप देखेंगे कि यह ऊर्जा हुंड के नियम का आधार है, जिसके अनुसार– **समान ऊर्जा के कक्षकों में जानेवाले इलेक्ट्रॉनों के यथासंभव समानांतर प्रचक्रण होते हैं।** अन्य शब्दों में, अर्धपूरित तथा पूर्णपूरित उपकोशों का स्थायित्व (i) आपेक्षिक रूप से कम परिरक्षित, (ii) कम कूलंबिक प्रतिकर्षण ऊर्जा तथा (iii) उच्च विनियम ऊर्जा के कारण होता है। विनिमय ऊर्जा के विषय में विस्तार से आप अगली कक्षाओं में पढ़ेंगे।

चित्र 2.18 d^5 विन्यास हेतु संभावित विनिमय

सारणी 2.6 तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

तत्त्व	Z	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
H	1	1																	
He	2	2																	
Li	3	2	1																
Be	4	2	2																
B	5	2	2	1															
C	6	2	2	2															
N	7	2	2	3															
O	8	2	2	4															
F	9	2	2	5															
Ne	10	2	2	6															
Na	11	2	2	6	1														
Mg	12	2	2	6	2														
Al	13	2	2	6	2	1													
Si	14	2	2	6	2	2													
P	15	2	2	6	2	3													
S	16	2	2	6	2	4													
Cl	17	2	2	6	2	5													
Ar	18	2	2	6	2	6													
K	19	2	2	6	2	6		1											
Ca	20	2	2	6	2	6		2											
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2											
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2											
V	23	2	2	6	2	6	3	2											
Cr*	24	2	2	6	2	6	5	1											
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2											
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2											
Co	27	2	2	6	2	6	7	2											
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2											
Cu*	29	2	2	6	2	6	10	1											
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2											
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1										
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2										
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3										
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4										
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5										
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6										
Rb	37	2	2	6	2	6	10	2	6			1							
Sr	38	2	2	6	2	6	10	2	6			2							
Y	39	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2							
Zr	40	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2							
Nb*	41	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1							
Mo*	42	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1							
Tc	43	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2							
Ru*	44	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1							
Rh*	45	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1							
Pd*	46	2	2	6	2	6	10	2	6	10									
Ag*	47	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1							
Cd	48	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2							
In	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1						
Sn	50	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2						
Sb	51	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3						
Te	52	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4						
I	53	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5						
Xe	54	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						

असामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास वाले तत्त्व

तत्त्व	Z	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
Cs	55	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1			
Ba	56	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2			
La*	57	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2			
Ce*	58	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2			
Pr	59	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2			
Nd	60	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2			
Pm	61	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2			
Sm	62	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2			
Eu	63	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2			
Gd*	64	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2			
Tb	65	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2			
Dy	66	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2			
Ho	67	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2			
Er	68	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2			
Tm	69	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2			
Yb	70	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2			
Lu	71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2			
Hf	72	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2			
Ta	73	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2			
W	74	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2			
Re	75	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2			
Os	76	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2			
Ir	77	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2			
Pt*	78	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		2			
Au*	79	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2			
Hg	80	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2			
Tl	81	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1		
Pb	82	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2		
Bi	83	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3		
Po	84	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4		
At	85	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5		
Rn	86	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		
Fr	87	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1
Ra	88	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2
Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2
Th	90	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2
Pa	91	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
U	92	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
Np	93	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
Pu	94	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6		2
Am	95	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2
Cm	96	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
Bk	97	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1	2
Cf	98	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2
Es	99	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2
Fm	100	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2
Md	101	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2
No	102	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2
Lr	103	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2
Rf	104	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	2	2
Db	105	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	3	2
Sg	106	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	4	2
Bh	107	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	5	2
Hs	108	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	6	2
Mt	109	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	7	2
Ds	110	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	8	2
Rg**	111	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10	1

**112 तथा उससे अधिक परमाणु-संख्या वाले तत्त्व ज्ञात हैं, परंतु उनकी पुष्टि नहीं हुई है और उनके नाम भी तय नहीं हैं।

सारांश

परमाणु तत्त्वों के रचनात्मक भाग होते हैं। ये तत्त्व के ऐसे छोटे भाग हैं, जो रासायनिक क्रिया में भाग लेते हैं। प्रथम परमाणु सिद्धांत, जिसे जॉन डॉल्टन ने सन् 1808 में प्रतिपादित किया, के अनुसार परमाणु पदार्थ के ऐसे सबसे छोटे कण होते हैं, जिन्हें और विभाजित नहीं किया जा सकता है। उन्नीसवीं शताब्दी के अंत में प्रयोगों द्वारा यह प्रमाणित हो गया कि परमाणु विभाज्य है तथा वह तीन मूल कणों (इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन) द्वारा बना होता है। इन अव-परमाणविक कणों की खोज के बाद परमाणु की संरचना को स्पष्ट करने के लिए बहुत से परमाणु मॉडल प्रस्तुत किए गए।

सन् 1898 में थॉमसन ने कहा कि परमाणु एक समान धनात्मक विद्युत् आवेश वाला एक गोला होता है, जिस पर इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं। वह मॉडल, जिसमें परमाणु का द्रव्यमान पूरे परमाणु पर एक समान वितरित माना गया था, सन् 1909 में रदरफोर्ड के महत्त्वपूर्ण α-कण के प्रकीर्णन प्रयोग द्वारा गलत सिद्ध हुआ। रदरफोर्ड ने यह निष्कर्ष निकाला कि परमाणु के केंद्र में बहुत छोटे आकार का धनावेशित नाभिक होता है और इलेक्ट्रॉन इसके चारों ओर वृत्ताकार कक्षों में गति करते हैं। रदरफोर्ड मॉडल, जो सौरमंडल से मिलता-जुलता था, निश्चित रूप से डाल्टन मॉडल से बेहतर था, परंतु यह परमाणु की स्थिरता की, अर्थात् यह इस बात की व्याख्या नहीं कर पाया कि इलेक्ट्रॉन नाभिक में क्यों नहीं गिर जाते हैं? इसके अलावा यह परमाणु की इलेक्ट्रॉनिक संरचना, अर्थात् नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉनों के वितरण और उनकी ऊर्जा के बारे में कुछ नहीं बता सका। रदरफोर्ड मॉडल की इन कठिनाइयों को सन् 1913 में नील बोर ने हाइड्रोजन परमाणु के अपने मॉडल में दूर किया तथा यह प्रस्तावित किया कि नाभिक के चारों ओर वृत्ताकार कक्षों में इलेक्ट्रॉन गति करता है। केवल कुछ कक्षों का ही अस्तित्व हो सकता है तथा प्रत्येक कक्षा की निश्चित ऊर्जा होती है। बोर ने विभिन्न कक्षों में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा की गणना की और प्रत्येक कक्षा के लिए नाभिक और इलेक्ट्रॉन की दूरी का आकलन किया। हालाँकि बोर मॉडल हाइड्रोजन के स्पेक्ट्रम को संतोषपूर्वक स्पष्ट करता था, लेकिन यह बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों की व्याख्या नहीं कर पाया। इसका कारण बहुत जल्द ही ज्ञात हो गया। बोर मॉडल में इलेक्ट्रॉन को नाभिक के चारों ओर एक निश्चित वृत्ताकार कक्षा में गति करते हुए आवेशित कण के रूप में माना गया था। इसमें उसके तरंग जैसे लक्षणों के बारे में नहीं सोचा गया था। एक कक्षा एक निश्चित पथ होता है और इस पथ को पूरी तरह तभी परिभाषित माना जा सकता है, जब एक ही समय पर इलेक्ट्रॉन की सही स्थिति और सही वेग ज्ञात हो। हाइज़ेनबर्ग के 'अनिश्चितता सिद्धांत' के अनुसार ऐसा संभव नहीं है। इस प्रकार हाइड्रोजन परमाणु का बोर मॉडल न केवल इलेक्ट्रॉन के दोहरे व्यवहार की उपेक्षा करता है, बल्कि हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत का भी विरोध करता है।

सन् 1926 में इरविन श्रोडिंजर ने एक समीकरण दिया, जिसे 'श्रोडिंजर समीकरण' कहा जाता है। इसके द्वारा त्रिविम में इलेक्ट्रॉन के वितरण और परमाणुओं में अनुमत ऊर्जा स्तरों का वर्णन किया जा सकता है। यह समीकरण न केवल दे ब्रॉग्ली के तरंग-कण वाले दोहरे लक्षण की संकल्पना को ध्यान में रखता है, बल्कि हाइज़ेनबर्ग के 'अनिश्चितता सिद्धांत' के भी संगत है। जब इस समीकरण को हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन के लिए हल किया गया, तो इलेक्ट्रॉन के संभव ऊर्जा-स्तरों और संगत तरंग फलनों (जो गणितीय फलन होते हैं) के बारे में जानकारी प्राप्त हुई। ये क्वांटित ऊर्जा-स्तर और उनके संगत तरंग-फलन जो तीन क्वांटम संख्याओं– मुख्य क्वांटम संख्या n, दिगंशीय क्वांटम संख्या l, और चुंबकीय क्वांटम संख्या m_l के द्वारा पहचाने जाते हैं, श्रोडिंजर समीकरण के हल के परिणामस्वरूप प्राप्त होते हैं। इन तीन क्वांटम संख्याओं के मानों पर प्रतिबंध भी श्रोडिंजर-समीकरण के हल से स्वत: प्राप्त होते हैं। हाइड्रोजन परमाणु का क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल उसके स्पेक्ट्रम के सभी पहलुओं की व्याख्या करता है और उसके अतिरिक्त कुछ ऐसी परिघटनाओं को भी समझाता है, जो बोर मॉडल द्वारा स्पष्ट नहीं हो सकीं।

परमाणु के क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल के अनुसार बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन-वितरण को कई कोशों में बाँटा गया है। ये कोश एक या अधिक उप-कोशों के बने हुए हो सकते हैं तथा इन उप-कोशों में एक या अधिक कक्षक हो सकते हैं, जिनमें इलेक्ट्रॉन उपस्थित होता है। हाइड्रोजन और हाइड्रोजन जैसे निकायों (उदाहरणार्थ– He^+, Li^{2+} आदि) में किसी दिए गए कोश के सभी कक्षकों की समान ऊर्जा होती है, परंतु बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में कक्षकों की ऊर्जा n और l के मानों पर निर्भर है। किसी कक्षक के लिए $(n + l)$ का मान जितना कम होगा उसकी ऊर्जा भी उतनी ही कम होगी। यदि कोई दो कक्षकों का $(n + l)$ मान समान है, तो उस कक्षक की ऊर्जा कम होगी, जिसके लिए n का मान कम है। किसी

परमाणु में ऐसे कई कक्षक संभव होते हैं, तथा उनमें ऊर्जा के बढ़ते क्रम में इलेक्ट्रॉन पाउली के अपवर्जन सिद्धांत (किसी परमाणु में किन्हीं दो इलेक्ट्रॉनों की चारों क्वांटम-संख्या का मान समान नहीं हो सकता है) और हुंड के अधिकतम बहुकता नियम (एक उपकोश के कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन तब तक प्रारंभ नहीं होता, जब तक प्रत्येक कक्षक में एक-एक इलेक्ट्रॉन न आ आए) के आधार पर भरे जाते हैं। परमाणुओं की इलेक्ट्रॉनिक संरचना इन्हीं विचारों पर आधारित है।

अभ्यास

2.1 (i) एक ग्राम भार में इलेक्ट्रॉनों की संख्या का परिकलन कीजिए।

(ii) एक मोल इलेक्ट्रॉनों के द्रव्यमान और आवेश का परिकलन कीजिए।

2.2 (i) मेथैन के एक मोल में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या का परिकलन कीजिए।

(ii) 7 mg ^{14}C में न्यूट्रॉनों की (क) कुल संख्या तथा (ख) कुल द्रव्यमान ज्ञात कीजिए।
(न्यूट्रॉन का द्रव्यमान = 1.675×10^{-27} kg मान लीजिए)

(iii) मानक ताप और दाब (STP) पर 34 mg NH_3 में प्रोटॉनों की
(क) कुल संख्या और (ख) कुल द्रव्यमान बताइए।
दाब और ताप में परिवर्तन से क्या उत्तर परिवर्तित हो जाएगा?

2.3 निम्नलिखित नाभिकों में उपस्थित न्यूट्रॉनों और प्रोटॉनों की संख्या बताइए–

$^{13}_{6}C$, $^{16}_{8}O$, $^{24}_{12}Mg$, $^{56}_{26}Fe$, $^{88}_{38}Sr$

2.4 नीचे दिए गए परमाणु द्रव्यमान (A) और परमाणु संख्या (Z) वाले परमाणुओं का पूर्ण प्रतीक लिखिए–

(i) Z = 17 , A = 35.

(ii) Z = 92 , A = 233.

(iii) Z = 4 , A = 9.

2.5 सोडियम लैम्प द्वारा उत्सर्जित पीले प्रकाश की तरंग-दैर्ध्य (λ) 580 nm है। इसकी आवृत्ति (ν) और तरंग-संख्या ($\bar{\nu}$) का परिकलन कीजिए।

2.6 प्रत्येक ऐसे फोटॉन की ऊर्जा ज्ञात कीजिए-

(i) जो 3×10^{15} Hz आवृत्ति वाले प्रकाश के संगत हो।

(ii) जिसकी तरंग-दैर्ध्य 0.50 Å हो।

2.7 2.0×10^{-10} s काल वाली प्रकाश तरंग की तरंग-दैर्ध्य, आवृत्ति और तरंग-संख्या की गणना कीजिए।

2.8 ऐसा प्रकाश, जिसकी तरंग-दैर्ध्य 4000 pm हो और जो 1 J ऊर्जा दे, के फोटॉनों की संख्या बताइए।

2.9 यदि 4×10^{-7} m तरंग-दैर्ध्य वाला एक फोटॉन 2.13 eV कार्यफलन वाली धातु की सतह से टकराता है, तो

(i) फोटॉन की ऊर्जा (eV में) (ii) उत्सर्जन की गतिज ऊर्जा और (iii) प्रकाशीय इलेक्ट्रॉन के वेग का परिकलन कीजिए (1 eV= 1.6020×10^{-19} J)।

2.10 सोडियम परमाणु के आयनन के लिए 242 nm तरंग-दैर्ध्य की विद्युत्-चुंबकीय विकिरण पर्याप्त होती है। सोडियम की आयनन ऊर्जा kJ mol^{-1} में ज्ञात कीजिए।

2.11 25 वॉट का एक बल्ब 0.57 μ m तरंग-दैर्ध्य वाले पीले रंग का एकवर्णी प्रकाश उत्पन्न करता है। प्रति सेकंड क्वांटा के उत्सर्जन की दर ज्ञात कीजिए।

2.12 किसी धातु की सतह पर 6800 Å तरंग-दैर्ध्य वाली विकिरण डालने से शून्य वेग वाले इलेक्ट्रॉन उत्सर्जित होते हैं। धातु की देहली आवृत्ति (ν_0) और कार्यफलन (W_0) ज्ञात कीजिए।

2.13 जब हाइड्रोजन परमाणु के $n = 4$ ऊर्जा स्तर से $n = 2$ ऊर्जा स्तर में इलेक्ट्रॉन जाता है, तो किस तरंग-दैर्ध्य का प्रकाश उत्सर्जित होगा?

2.14 यदि इलेक्ट्रॉन $n = 5$ कक्षक में उपस्थित हो, तो H परमाणु के आयनन के लिए कितनी ऊर्जा की आवश्यकता होगी? अपने उत्तर की तुलना हाइड्रोजन परमाणु के आयनन ऐंथैल्पी से कीजिए। (आयनन ऐंथेल्पी $n = 1$ कक्षक से इलेक्ट्रॉन को निकालने के लिए आवश्यक ऊर्जा होती है।)

2.15 जब हाइड्रोजन परमाणु में उत्तेजित इलेक्ट्रॉन $n = 6$ से मूल अवस्था में जाता है, तो प्राप्त उत्सर्जित रेखाओं की अधिकतम संख्या क्या होगी?

2.16 (i) हाइड्रोजन के प्रथम कक्षक से संबंधित ऊर्जा -2.18×10^{-18} J atom^{-1} है। पाँचवें कक्षक से संबंधित ऊर्जा बताइए।

(ii) हाइड्रोजन परमाणु के पाँचवें बोर कक्षक की त्रिज्या की गणना कीजिए।

2.17 हाइड्रोजन परमाणु की बामर श्रेणी में अधिकतम तरंग-दैर्ध्य वाले संक्रमण की तरंग-संख्या की गणना कीजिए।

2.18 हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन को पहली कक्ष से पाँचवीं कक्ष तक ले जाने के लिए आवश्यक ऊर्जा की जूल में गणना कीजिए। जब यह इलेक्ट्रॉन तलस्थ अवस्था में लौटता है, तो किस तरंग-दैर्ध्य का प्रकाश उत्सर्जित होगा? (इलेक्ट्रॉन की तलस्थ अवस्था ऊर्जा -2.18×10^{-11} ergs है)।

2.19 हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा $E_n = (-2.18 \times 10^{-18})/n^2$ J द्वारा दी जाती है। $n = 2$ कक्षा से इलेक्ट्रॉन को पूरी तरह निकालने के लिए आवश्यक ऊर्जा की गणना कीजिए। प्रकाश की सबसे लंबी तरंग-दर्ध्य (cm में) क्या होगी, जिसका उपयोग इस संक्रमण में किया जा सके।

2.20 2.05×10^7 m s^{-1} वेग से गति कर रहे किसी इलेक्ट्रॉन का तरंग-दैर्ध्य क्या होगा?

2.21 इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान 9.1×10^{-31} kg है। यदि इसकी गतिज ऊर्जा 3.0×10^{-25} J हो, तो इसकी तरंग-दैर्ध्य की गणना कीजिए।

2.22 निम्नलिखित में से कौन सम-आयनी स्पीशीज़ हैं, अर्थात् किनमें इलेक्ट्रॉनों की समान संख्या है?
Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, S^{2-}, Ar

2.23 (i) निम्नलिखित आयनों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए –

(क) H^- (ख) Na^+ (ग) O^{2-} (घ) F^-

(ii) उन तत्त्वों की परमाणु-संख्या बताइए, जिनके सबसे बाहरी इलेक्ट्रॉनों को निम्नलिखित रूप में दर्शाया जाता है –

(क) $3s^1$ (ख) $2p^3$ तथा (ग) $3p^5$?

(iii) निम्नलिखित विन्यासों वाले परमाणुओं के नाम बताइए –

(क) [He] $2s^1$ (ख) [Ne] $3s^2\ 3p^3$ (ग) [Ar] $4s^2\ 3d^1$.

2.24 किस निम्नतम n मान द्वारा g कक्षक का अस्तित्व अनुमत होगा?

2.25 एक इलेक्ट्रॉन किसी 3d कक्षक में है। इसके लिए n, l और m_l के संभव मान दीजिए।

2.26 किसी तत्त्व के परमाणु में 29 इलेक्ट्रॉन और 35 न्यूट्रॉन हैं। (i) इसमें प्रोटॉनों की संख्या बताइए। (ii) तत्त्व का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास बताइए।

2.27 H_2^+, H_2 और O_2^+ स्पीशीज़ में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या बताइए।

2.28 (i) किसी परमाणु कक्षक का $n = 3$ है। उसके लिए l और $2m_l$ के संभव मान क्या होंगे?

(ii) 3d कक्षक के इलेक्ट्रॉनों के लिए m_l और l क्वांटम संख्याओं के मान बताइए।

(iii) निम्नलिखित में से कौन से कक्षक संभव हैं –

$1p$, $2s$, $2p$ और $3f$

2.29 s,p,d संकेतन द्वारा निम्नलिखित क्वांटम संख्याओं वाले कक्षकों को बताइए –

(क) $n = 1, l = 0$

(ख) $n = 3; l = 1$

(ग) $n = 4; l = 2$

(घ) $n = 4; l = 3$

2.30 कारण देते हुए बताइए कि निम्नलिखित क्वांटम संख्या के कौन से मान संभव नहीं हैं –

(क) $n = 0,\quad l = 0,\quad m_l = 0,\quad m_s = +\frac{1}{2}$

(ख) $n = 1,\quad l = 0,\quad m_l = 0,\quad m_s = -\frac{1}{2}$

(ग) $n = 1,\quad l = 1,\quad m_l = 0,\quad m_s = +\frac{1}{2}$

(घ) $n = 2,\quad l = 1,\quad m_l = 0,\quad m_s = -\frac{1}{2}$

(ङ) $n = 3,\quad l = 3,\quad m_l = -3,\quad m_s = +\frac{1}{2}$

(च) $n = 3,\quad l = 1,\quad m_l = 0,\quad m_s = +\frac{1}{2}$

2.31 किसी परमाणु में निम्नलिखित क्वांटम संख्याओं वाले कितने इलेक्ट्रॉन होंगे?

(क) $n = 4, m_s = -\frac{1}{2}$ (ख) $n = 3, l = 0$

2.32 यह दर्शाइए कि हाइड्रोजन परमाणु की बोर कक्षा की परिधि उस कक्षा में गतिमान इलेक्ट्रॉन की दे-ब्राग्ली तरंग-दैर्ध्य का पूर्ण गुणक होती है।

2.33 He^+ स्पेक्ट्रम के $n = 4$ से $n = 2$ बामर संक्रमण से प्राप्त तरंग-दैर्ध्य के बराबर वाला संक्रमण हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम में क्या होगा?

2.34 $He^+(g) \rightarrow He^{2+}(g) + e^-$ प्रक्रिया के लिए आवश्यक ऊर्जा की गणना कीजिए। हाइड्रोजन परमाणु की तलस्थ अवस्था में आयनन ऊर्जा 2.18×10^{-18} J $atom^{-1}$ है।

2.35 यदि कार्बन परमाणु का व्यास 0.15 nm है, तो उन कार्बन परमाणुओं की संख्या की गणना कीजिए, जिन्हें 20 cm स्केल की लंबाई में एक-एक करके व्यवस्थित किया जा सकता है।

2.36 कार्बन के 2×10^8 परमाणु एक कतार में व्यवस्थित हैं। यदि इस व्यवस्था की लंबाई 2.4 cm है, तो कार्बन परमाणु के व्यास की गणना कीजिए।

2.37 जिंक परमाणु का व्यास 2.6 Å है – (क) जिंक परमाणु की त्रिज्या *pm* में तथा (ख) 1.6 cm की लंबाई में कतार में लगातार उपस्थित परमाणुओं की संख्या की गणना कीजिए।

2.38 किसी कण का स्थिर विद्युत् आवेश 2.5×10^{-16}C है। इसमें उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या की गणना कीजिए।

2.39 मिलिकन के प्रयोग में तेल की बूँद पर चमकती X-किरणों द्वारा प्राप्त स्थैतिक विद्युत्-आवेश प्राप्त किया जाता है। तेल की बूँद पर यदि स्थैतिक विद्युत् आवेश -1.282×10^{-18}C है, तो इसमें उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या की गणना कीजिए।

2.40 रदरफ़ोर्ड के प्रयोग में सोने, प्लेटिनम आदि भारी परमाणुओं की पतली पत्ती को α कणों द्वारा बमबारी की जाती है। यदि ऐलुमिनियम आदि जैसे हल्के परमाणु की पतली पन्नी ली जाए, तो उपरोक्त परिणामों में क्या अंतर होगा?

2.41 $^{79}_{35}Br$ तथा ^{79}Br प्रतीक मान्य है, जबकि $^{35}_{79}Br$ तथा ^{35}Br मान्य नहीं है। संक्षेप में कारण बताइए।

2.42 एक 81 द्रव्यमान संख्या वाले तत्त्व में प्रोटॉनों की तुलना में 31.7% न्यूट्रॉन अधिक है। इसका परमाणु प्रतीक लिखिए।

2.43 37 द्रव्यमान संख्या वाले एक आयन पर ऋणावेश की एक इकाई है। यदि आयन में इलेक्ट्रॉन की तुलना में न्यूट्रॉन 11.1% अधिक है, तो आयन का प्रतीक लिखिए।

2.44 56 द्रव्यमान संख्या वाले एक आयन पर धनावेश की 3 इकाई हैं, और इसमें इलेक्ट्रॉन की तुलना में 30.4% न्यूट्रॉन अधिक हैं। इस आयन का प्रतीक लिखिए।

2.45 निम्नलिखित विकिरणों के प्रकारों को आवृत्ति के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित कीजिए –

(क) माइक्रोवेव ओवन (oven) से विकिरण

(ख) यातायात-संकेत से त्रणमणि (amber) प्रकाश

(ग) एफ.एम. रेडियो से प्राप्त विकिरण

(ध) बाहरी दिक् से कौसमिक किरणें

(च) X-किरणें

2.46 नाइट्रोजन लेज़र 337.1 nm की तरंग-दैर्ध्य पर एक विकिरण उत्पन्न करती है। यदि उत्सर्जित फोटॉनों की संख्या 5.6×10^{24} हो, तो इस लेज़र की क्षमता की गणना कीजिए।

2.47 निऑन गैस को सामान्यत: संकेत बोर्डों में प्रयुक्त किया जाता है। यदि यह 616 nm पर प्रबलता से विकिरण-उत्सर्जन करती है, तो

(क) उत्सर्जन की आवृत्ति (ख) 30 सेकंड में इस विकिरण द्वारा तय की गई दूरी (ग) क्वांटम की ऊर्जा तथा (घ) उपस्थित क्वांटम की संख्या की गणना कीजिए (यदि यह 2J की ऊर्जा उत्पन्न करती है)।

2.48 खगोलीय प्रेक्षणों में दूरस्थ तारों से मिलने वाले संकेत बहुत कमज़ोर होते हैं। यदि फोटॉन संसूचक 600 nm के विकिरण से कुल 3.15×10^{-18}J प्राप्त करता है, तो संसूचक द्वारा प्राप्त फोटॉनों की संख्या की गणना कीजिए।

2.49 उत्तेजित अवस्थाओं में अणुओं के जीवनकाल का माप प्राय: लगभग नेनो सेकंड परास वाले विकिरण स्रोत का उपयोग करके किया जाता है। यदि विकिरण स्रोत का काल 2ns और स्पंदित विकिरण स्रोत के दौरान उत्सर्जित फोटॉनों की संख्या 2.5×10^{15} है, तो स्रोत की ऊर्जा की गणना कीजिए।

2.50 सबसे लंबी द्विगुणित तरंग-दैर्ध्य जिंक अवशोषण संक्रमण 589 और 589.6nm पर देखा जाता है। प्रत्येक संक्रमण की आवृत्ति और दो उत्तेजित अवस्थाओं के बीच ऊर्जा के अंतर की गणना कीजिए।

2.51 सीज़ियम परमाणु का कार्यफलन 1.9 eV है, तो

(क) उत्सर्जित विकिरण की देहली तरंग-दैर्ध्य (ख) देहली आवृत्ति की गणना कीजिए। यदि सीज़ियम तत्त्व को 500nm की तरंग-दैर्ध्य के साथ विकीर्णित किया जाए, तो निकले हुए फोटोइलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा और वेग की गणना कीजिए।

2.52 जब सोडियम धातु को विभिन्न तरंग-दैर्ध्यों के साथ विकीर्णित किया जाता है, तो निम्नलिखित परिणाम प्राप्त होते हैं –

λ (nm)	500	450	400
$v \times 10^{-5}$ (cm s^{-1})	2.55	4.35	5.35

आप (क) देहली तरंग-दैर्ध्य और (ख) प्लांक स्थिरांक की गणना कीजिए।

2.53 प्रकाश विद्युत् प्रभाव प्रयोग में सिल्वर धातु से फोटोइलेक्ट्रॉन का उत्सर्जन 0.35V की वोल्टता द्वारा रोका जा सकता है। जब 256.7 nm के विकिरण का उपयोग किया जाता है, तो सिल्वर धातु के लिए कार्यफलन की गणना कीजिए।

2.54 यदि 150pm तरंग-दैर्ध्य का फोटॉन एक परमाणु से टकराता है और इसके अंदर बँधा हुआ इलेक्ट्रॉन $1.5 \times 10^{7} ms^{-1}$ वेग से बाहर निकलता है तो उस ऊर्जा की गणना कीजिए, जिससे यह नाभिक से बँधा हुआ है।

2.55 पाशन श्रेणी का उत्सर्जन संक्रमण n कक्ष से आरंभ होता है। कक्ष $n = 3$ में खत्म होता है तथा इसे $\upsilon = 3.29 \times 10^{15}$ (Hz) [$1/3^2 - 1/n^2$] से दर्शाया जा सकता है। यदि संक्रमण 1285 nm पर प्रेक्षित होता है, तो n के मान की गणना कीजिए तथा स्पेक्ट्रम का क्षेत्र बताइए।

2.56 उस उत्सर्जन संक्रमण के तरंग-दैर्ध्य की गणना कीजिए, जो 1.3225 nm त्रिज्या वाले कक्ष से आरंभ और 211.6 pm पर समाप्त होता है। इस संक्रमण की श्रेणी का नाम और स्पेक्ट्रम का क्षेत्र भी बताइए।

2.57 दे ब्राग्ली द्वारा प्रतिपादित द्रव्य के दोहरे व्यवहार से इलेक्ट्रॉन सूक्ष्मदर्शी की खोज हुई, जिसे जैव अणुओं और अन्य प्रकार के पदार्थों की अति आवर्धित प्रतिबिंब के लिए उपयोग में लाया जाता है। इस सूक्ष्मदर्शी में यदि इलेक्ट्रॉन का वेग $1.6 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$ है, तो इस इलेक्ट्रॉन से संबंधित दे ब्राग्ली तरंग-दैर्ध्य की गणना कीजिए।

2.58 इलेक्ट्रॉन विवर्तन के समान न्यूट्रॉन विवर्तन सूक्ष्मदर्शी को अणुओं की संरचना के निर्धारण में प्रयुक्त किया जाता है। यदि यहाँ 800pm की तरंग-दैर्ध्य ली जाए, तो न्यूट्रॉन से संबंधित अभिलाक्षणिक वेग की गणना कीजिए।

2.59 यदि बोर के प्रथम कक्ष में इलेक्ट्रॉन का वेग $2.9 \times 10^6 \text{ms}^{-1}$ है, तो इससे संबंधित दे ब्रॉग्ली तरंग-दैर्ध्य की गणना कीजिए।

2.60 एक प्रोटॉन, जो 1000 V के विभवांतर में गति कर रहा है, से संबंधित वेग $4.37 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$ है। यदि 0.1 kg द्रव्यमान की हॉकी की गेंद इस वेग से गतिमान है, तो इससे संबंधित तरंग-दैर्ध्य की गणना कीजिए।

2.61 यदि एक इलेक्ट्रॉन की स्थिति को $\pm 0.002\text{nm}$ की शुद्धता से मापी जाती है, तो इलेक्ट्रॉन के संवेग में अनिश्चितता की गणना कीजिए। यदि इलेक्ट्रॉन का संवेग $h/4\pi_m \times 0.05 \text{ nm}$ है, तो क्या इस मान को निकालने में कोई कठिनाई होगी?

2.62 छः इलेक्ट्रॉन की क्वांटम संख्या नीचे दी गई है। इन्हें ऊर्जा के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए। क्या इनमें से किसी की ऊर्जा समान है?

1. $n = 4, l = 2, m_l = -2, m_s = -1/2$
2. $n = 3, l = 2, m_l = 1, m_s = +1/2$
3. $n = 4, l = 1, m_l = 0, m_s = +1/2$
4. $n = 3, l = 2, m_l = -2, m_s = -1/2$
5. $n = 3, l = 1, m_l = -1, m_s = +1/2$
6. $n = 4, l = 1, m_l = 0, m_s = +1/2$

2.63 ब्रोमीन परमाणु में 35 इलेक्ट्रॉन होते हैं। इसके $2p$ कक्षक में छः इलेक्ट्रॉन, $3p$ कक्षक में छः इलेक्ट्रॉन तथा $4p$ कक्षक में पाँच इलेक्ट्रॉन होते हैं। इनमें से कौन सा इलेक्ट्रॉन न्यूनतम प्रभावी नाभिकीय आवेश अनुभव करता है?

2.64 निम्नलिखित में से कौन सा कक्षक उच्चप्रभावी नाभिकीय आवेश अनुभव करेगा?

(i) $2s$ और $3s$, (ii) $4d$ और $4f$ तथा (iii) $3d$ और $3p$.

2.65 Al तथा Si में $3p$ कक्षक में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं। कौन सा इलेक्ट्रॉन नाभिक से अधिक प्रभावी नाभिकीय आवेश अनुभव करेगा?

2.66 इन अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या बताइए (क) P (ख) Si (ग) Cr (घ) Fe (ङ) Kr

2.67 (क) $n = 4$ से संबंधित कितने उपकोश हैं?

(ख) उस उपकोश में कितने इलेक्ट्रॉन उपस्थित होंगे, जिसके लिए $m_S = -\frac{1}{2}$ एवं $n = 4$ हैं।

तत्त्वों का वर्गीकरण एवं गुणधर्मों में आवर्तिता
CLASSIFICATION OF ELEMENTS AND PERIODICITY IN PROPERTIES

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप –

- जीवन के विभिन्न क्षेत्रों में रसायन विज्ञान के महत्त्व को समझ सकेंगे;
- तत्त्वों के गुणधर्मों के आधार पर उनके वर्गीकरण की संकल्पना द्वारा आवर्त सारणी के विकास से अवगत हो सकेंगे;
- आवर्त-नियम को समझ सकेंगे;
- आवर्ती वर्गीकरण के लिए परमाणु-संख्या तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार की सार्थकता को समझ सकेंगे;
- 100 से अधिक परमाणु-क्रमांकवाले तत्त्वों के लिए IUPAC नाम लिख सकेंगे;
- तत्त्वों को s, p, d एवं f ब्लॉक में वर्गीकृत कर सकेंगे और उनके मुख्य अभिलक्षणों को बता सकेंगे;
- तत्त्वों के भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्मों में आवर्ती लक्षणों को पहचान सकेंगे;
- तत्त्वों की अभिक्रियाशीलता की तुलना कर सकेंगे और उन्हें उनकी प्रकृति में उपस्थिति से संबद्ध कर सकेंगे;
- आयनन एंथैल्पी एवं धात्विक लक्षणों के बीच संबंध बता सकेंगे;
- परमाणु से संबंधित कुछ महत्त्वपूर्ण गुणधर्मों, जैसे -- आयनिक, परमाणु त्रिज्या आयनन एंथैल्पी, इलेक्ट्रॉन, लब्धि एंथैल्पी, विद्युत् ऋणात्मकता और संयोजकता से संबंधित विचारों को व्यक्त करने के लिए सही वैज्ञानिक शब्दावली का उपयोग कर सकेंगे।

आवर्त सारणी प्रमाणित तौर पर रसायन शास्त्र का अत्यंत महत्त्वपूर्ण विचार है। प्रतिदिन विद्यार्थी को इससे सहायता मिलती है, खोजकर्त्ताओं को नई दिशा मिलती है और व्यवस्थित रूप में संपूर्ण रसायन शास्त्र का संक्षिप्त वर्णन मिलता है। यह इस बात का एक अद्भुत उदाहरण है कि रासायनिक तत्त्व अव्यवस्थित समूह में बिखरी हुई इकाई नहीं होते, अपितु वे व्यवस्थित समूहों में समानता प्रदर्शित करते हैं। जो लोग यह जानना चाहते हैं कि दुनिया छोटे-छोटे अंशों से कैसे बनी, उनके लिए आवर्त सारणी बहुत उपयोगी है।

ग्लेन टी सीबर्ग

इस एकक में हम वर्तमान आवर्त सारणी का ऐतिहासिक विकास एवं आधुनिक आवर्त-नियम का अध्ययन करेंगे। तत्त्वों का वर्गीकरण परमाणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास का परिणाम है। अंत में हम तत्त्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुणों की आवर्ती प्रवृत्ति पर विचार करेंगे।

3.1 तत्त्वों का वर्गीकरण क्यों आवश्यक है?

अब तक हम यह जान चुके हैं कि तत्त्व सभी प्रकार के पदार्थों की मूल इकाई होते हैं। सन् 1800 में केवल 31 तत्त्व ज्ञात थे। सन् 1865 तक 63 तत्त्वों की जानकारी हो गई थी। आजकल हमें 114 तत्त्वों के बारे में पता है। इनमें से हाल में खोजे गए तत्त्व मानव-निर्मित हैं। वैसे, अभी भी नए तत्त्वों की कृत्रिम रचना के प्रयास जारी हैं। इतने सारे तत्त्वों और उनके असंख्य यौगिकों के रसायन का अध्ययन अलग-अलग कर पाना बहुत कठिन है। इस कठिनाई को दूर करने के लिए वैज्ञानिकों ने तत्त्वों का वर्गीकरण करके इस अध्ययन को संगठित किया और आसान बनाया। इतना ही नहीं, इस संक्षिप्त तरीके से सभी तत्त्वों से संबंधित रासायनिक तथ्यों का अध्ययन तर्कसंगत रूप से तो कर ही सकेंगे, भविष्य में खोजे जाने वाले अन्य तत्त्वों के अध्ययन में भी मदद मिलेगी।

3.2 आवर्त सारणी की उत्पत्ति

तत्त्वों का वर्गीकरण समूहों में और आवर्तिता नियम एवं आवर्त सारणी का विकास वैज्ञानिकों द्वारा अनेक अवलोकनों तथा प्रयोगों का परिणाम है। सर्वप्रथम

सारणी 3.1 डॉबेराइनर के त्रिक

तत्त्व	परमाणु-भार	तत्त्व	परमाणु-भार	तत्त्व	परमाणु-भार
Li	7	Ca	40	Cl	35.5
Na	23	Sr	88	Br	80
K	39	Ba	137	I	127

जर्मन रसायनज्ञ जॉन डॉबेराइनर ने सन् 1800 के प्रारंभिक दशकों में इस बात की ओर संकेत किया कि तत्त्वों के गुणधर्मों में निश्चित प्रवृत्ति होती है। सन् 1829 में उन्होंने समान भौतिक एवं रासायनिक गुणों वाले तीन तत्त्वों के समूहों (त्रिकों) की तरफ ध्यान आकर्षित कराया। उन्होंने यह भी पाया कि प्रत्येक त्रिक में बीच वाले तत्त्व का परमाणु-भार शेष दोनों तत्त्वों के परमाणु भार के औसत मान के लगभग बराबर था (सारणी 3.1 को देखें)। साथ ही, मध्य वाले तत्त्व के गुणधर्म शेष दोनों तत्त्वों के गुणधर्मों के मध्य पाए गए।

डॉबेराइनर का 'त्रिक का नियम' कुछ ही तत्त्वों के लिए सही पाया गया। इसलिए इसे महज एक संयोग समझकर इसका विचार छोड़ दिया गया। इसके पश्चात् फ्रांसिसी भूगर्भशास्त्री ए.ई.बी. डी चैनकोरटोइस (A.E.B. de Chancourtois) ने सन् 1862 में तत्त्वों का वर्गीकरण करने का प्रयास किया। उन्होंने तत्त्वों को उनके बढ़ते हुए परमाणु-भार के क्रम में व्यवस्थित किया और तत्त्वों की वृत्ताकार सारणी बनाई, जिसमें तत्त्वों के गुणधर्मों में आवर्ती पुनरावृत्ति को दर्शाया गया। यह भी अधिक ध्यान आकृष्ट नहीं कर सका। अंग्रेज़ रसायनज्ञ जॉन एलेक्जेंडर न्यूलैंड ने सन् 1865 में **अष्टक नियम** (Law of octaves) को विकसित किया। उन्होंने तत्त्वों को उनके बढ़ते हुए परमाणु-भार के क्रम में व्यवस्थित किया तथा पाया कि किसी भी तत्त्व से प्रारंभ करने पर आठवें तत्त्व के गुण प्रथम तत्त्व के समान थे (सारणी 3.2 देखें)। यह संबंध उसी प्रकार का था, जैसा आठवें सांगीतिक स्वर (eight musical note) का संबंध प्रथम सांगीतिक स्वर के साथ होता है। न्यूलैंड का अष्टक नियम सिर्फ Ca तक के तत्त्वों तक सही प्रतीत हुआ, हालाँकि उस समय इस धारणा को व्यापक मान्यता नहीं मिली, परंतु बाद में रॉयल सोसायटी (लंदन) द्वारा सन् 1887 में न्यूलैंड को डेवी पदक द्वारा पुरस्कृत कर उनके काम को मान्यता दी गई।

रूसी रसायनज्ञ दमित्री मेंडलीव (1834-1907) तथा जर्मन रसायनज्ञ लोथर मेयर (1830-1895) के सतत् प्रयासों के फलस्वरूप आवर्त-सारणी के विकास में सफलता प्राप्त हुई। स्वतंत्र रूप से कार्य करते हुए दोनों रसायनज्ञों ने सन् 1869 में प्रस्तावित किया कि जब तत्त्वों को उनके बढ़ते हुए परमाणु-भारों के क्रम में व्यवस्थित किया जाता है, तब नियमित अंतराल के पश्चात् उनके भौतिक तथा रासायनिक गुणों में समानता पाई जाती है। लोथर मेयर ने भौतिक गुणों (जैसे–परमाण्वीय आयतन, गलनांक एवं क्वथनांक और परमाणु-भार के मध्य वक्र आलेखित (curve plotting) किया, जो एक निश्चित समुच्चय वाले तत्त्वों में समानता दर्शाता था। सन् 1868 तक लोथर मेयर ने तत्त्वों की एक सारणी का विकास कर लिया, जो आधुनिक आवर्त-सारणी से काफी मिलती-जुलती थी, लेकिन उसके काम का विवरण दमित्री मेंडलीव के काम के विवरण से पहले प्रकाशित नहीं हो पाया। आधुनिक आवर्त सारणी के विकास में योगदान का श्रेय दमित्री मेंडेलीव को दिया गया है।

हालाँकि आवर्ती संबंधों के अध्ययन का आरंभ डॉबेराइनर ने किया था, किंतु मेंडलीव ने आवर्त नियम को पहली बार प्रकाशित किया। यह नियम इस प्रकार है –

सारणी 3.2 न्यूलैंड के अष्टक

तत्त्व	Li	Be	B	C	N	O	F
परमाणु-भार	7	9	11	12	14	16	19
तत्त्व	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
परमाणु-भार	23	24	27	29	31	32	35.5
तत्त्व	K	Ca					
परमाणु-भार	39	40					

"तत्त्वों के गुणधर्म उनके परमाणु भारों के आवर्ती फलन होते हैं।"

मेंडलीव ने तत्त्वों को क्षैतिज पंक्तियों एवं ऊर्ध्वाधार स्तंभों में उनके बढ़ते हुए परमाणु-भार के अनुसार सारणी में इस तरह क्रम में रखा कि समान गुणधर्मों वाले तत्त्व एक ही ऊर्ध्वाधर-स्तंभ या समूहों में स्थान पाएँ। मेंडलीव द्वारा तत्त्वों का वर्गीकरण निश्चित तौर पर लोथर मेयर के वर्गीकरण से अधिक विस्तृत था। मेंडलीव ने आवर्तिता के महत्त्व को पूर्ण रूप से समझा और तत्त्वों के वर्गीकरण के लिए अधिक विस्तृत भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्मों को आधार माना। विशेष रूप से मेंडलीव ने तत्त्वों द्वारा प्राप्त यौगिकों के मूलानुपाती सूत्रों (empirical formula) तथा उनके गुणधर्मों की समानता को आधार माना। वह यह जानते थे कि यदि परमाणु-भार के क्रम का पूर्णत: पालन किया जाता, तो कुछ तत्त्व उनके द्वारा दिए गए क्रम में आवर्त-सारणी में नहीं रखे जा सकते थे। उन्होंने समान रासायनिक गुण दर्शाने वाले तत्त्वों को आवर्त-सारणी में उचित स्थान देने के लिए उनके परमाणु-भारों के क्रम की उपेक्षा की। उदाहरण के तौर पर– आयोडीन, जिसका परमाणु भार समूह VI के तत्त्व 'टैलूरियम' से कम था, को समूह VII में फ्लुओरीन, क्लोरीन, ब्रोमीन आदि के साथ गुणधर्मों में समानता के आधार पर रखा गया (चित्र 3.1)। उन्होंने समान गुणधर्मों वाले तत्त्वों को एक समूह में रखने की प्राथमिकता को आधार मानते हुए यह प्रस्तावित किया कि कुछ तत्त्व (जो खोजे नहीं गए थे) के लिए सारणी में कुछ रिक्त स्थान छोड़ दिए गएँ। उदाहरण के लिए– जब मेंडलीव की आवर्त-सारणी प्रकाशित हुई, तब गैलियम (Gallium) तथा जर्मेनियम (Germanium) तत्त्वों की खोज नहीं हुई थी। उन्होंने ऐलुमिनियम और सिलिकॉन के नीचे एक-एक रिक्त स्थान छोड़ा और इन तत्त्वों का नाम क्रमश: एका-ऐलुमीनियम (Eka-Aluminium) तथा एका-सिलिकॉन (Eka-Silicon) रखा। मेंडेलीव ने न केवल गैलियम और जर्मेनियम तत्त्वों के होने की प्रागुक्ति की, बल्कि इन तत्त्वों के कुछ भौतिक गुणधर्मों का ब्यौरा भी दिया। बाद में खोजे गए इन तत्त्वों के प्रागुक्त गुणधर्मों तथा प्रायोगिक गुणधर्मों को सारणी 3.3 में सूचीबद्ध किया गया है। मेंडलीव की मात्रात्मक प्रागुक्तियों और कालांतर में उनकी सफलता के कारण उन्हें और उनकी आवर्त सारणी को काफी प्रसिद्धि मिली। मेंडलीव की सन् 1905 में प्रकाशित आवर्त सारणी को चित्र 3.1 में दर्शाया गया है।

3.3 आधुनिक आवर्त-नियम तथा आवर्त सारणी का वर्तमान स्वरूप

यहाँ यह बात ध्यान देने योग्य है कि जब मेंडलीव ने आवर्त सारणी का विकास किया, तब रसायनज्ञों को परमाणु की आंतरिक संरचना का ज्ञान नहीं था। बीसवीं शताब्दी के आरंभ में अवपरमाणुक कणों का विकास हुआ। सन् 1913 में अंग्रेज़ भौतिकी वैज्ञानिक हेनरी मोज़ले ने तत्त्वों के अभिलाक्षणिक X- किरण स्पेक्ट्रमों में नियमितता पाई और देखा कि $\sqrt{\nu}$ (जहाँ ν, X-किरण की आवृत्ति है) और परमाणु-क्रमांक (Z) के मध्य वक्र आलेखित करने पर एक सरल रेखा प्राप्त होती है, परंतु परमाणु द्रव्यमान तथा $\sqrt{\nu}$ के आलेख में सरल रेखा प्राप्त नहीं होती। अत: मोजले ने दर्शाया कि परमाणु-द्रव्यमान की तुलना में किसी तत्त्व का परमाणु-क्रमांक उस तत्त्व के गुणों को दर्शाने में अधिक सक्षम है। इसी के अनुसार मेंडलीव के

सारणी 3.3 मेंडलीव द्वारा एका-ऐलुमीनियम (गैलियम) तथा एका-सिलिकान (जर्मेनियम) तत्त्वों की प्रागुक्ति

गुण	एका ऐलुमिनियम (भविष्यसूचक तत्त्व)	गैलियम (खोजा गया तत्त्व)	एका सिलिकॉन (भविष्यसूचक तत्त्व)	जर्मेनियम (खोजा गया तत्त्व)
परमाणु-भार	68	70	72	72.6
घनत्त्व / (g/cm^3)	5.9	5.94	5.5	5.36
गलनांक /K	निम्न	29.78	उच्च	1231
ऑक्साइड का सूत्र	E_2O_3	Ga_2O_3	EO_2	GeO_2
क्लोराइड का सूत्र	ECl_3	$GaCl_3$	ECl_4	$GeCl_4$

समूहों तथा श्रेणियों में तत्त्वों की आवर्तिता

SERIES	GROUPS OF ELEMENTS 0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	-	Hydrogen H 1.008	-	-					
2	Helium He 4.0	Lithium Li 7.03	Beryllium Be 9.1	Boron B 11.0	Carbon C 12.0	Nitrogen N 14.04	Oxygen O 16.00	Fluorine F 19.0	
3	Neon Ne 19.9	Sodium Na 23.5	Magnesium Mg 24.3	Aluminium Al 27.0	Silicon Si 28.4	Phosphorus P 31.0	Sulphur S 32.06	Chlorine Cl 35.45	
4	Argon Ar 38	Potassium K 39.1	Calcium Ca 40.1	Scandium Sc 44.1	Titanium Ti 48.1	Vanadium V 51.4	Chromium Cr 52.1	Manganese Mn 55.0	Iron Fe 55.9, Cobalt Co 59, Nickel Ni 59 (Cu)
5		Copper Cu 63.6	Zinc Zn 65.4	Gallium Ga 70.0	Germanium Ge 72.3	Arsenic As 75	Selenium Se 79	Bromine Br 79.95	
6	Krypton Kr 81.8	Rubidium Rb 85.4	Strontium Sr 87.6	Yttrium Y 89.0	Zirconium Zr 90.6	Niobium Nb 94.0	Molybdenum Mo 96.0	-	Ruthenium Ru 101.7, Rhodium Rh 103.0, Palladium Pd 106.5 (Ag)
7		Silver Ag 107.9	Cadmium Cd 112.4	Indium In 114.0	Tin Sn 119.0	Antimony Sb 120.0	Tellurium Te 127.6	Iodine I 126.9	
8	Xenon Xe 128	Caesium Cs 132.9	Barium Ba 137.4	Lanthanum La 139	Cerium Ce 140	-	-	-	
9		-	-	-	-	-	-	-	
10	-	-	-	Ytterbium Yb 173	-	Tantalum Ta 183	Tungsten W 184	-	Osmium Os 191, Iridium Ir 193, Platinum Pt 194.9 (Au)
11		Gold Au 197.2	Mercury Hg 200.0	Thallium Tl 204.1	Lead Pb 206.9	Bismuth Bi 208	-	-	
12	-	-	Radium Ra 224	-	Thorium Th 232	-	Uranium U 239		
						HIGHER SALINE OXIDES			
	R	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4
						HIGHER GASEOUS HYDROGEN COMPOUNDS			
					RH_4	RH_3	RH_2	RH	

चित्र 3.1: मेंडलीव द्वारा प्रकाशित आवर्त सारणी

दमित्रि इवानोवीच मेंडलीव का जन्म रूस में तोबालस्क (Tobalask) नामक स्थान में सन् 1834 में हुआ था। उनके पिता की मृत्यु के पश्चात् पूरा परिवार सेन्ट पीटर्सबर्ग चला गया। सन् 1856 में उन्होंने रसायन में स्नातकोत्तर (Master's) की उपाधि तथा सन् 1865 में डॉक्टर की उपाधि प्राप्त की। फिर उनकी नियुक्ति पीटर्सबर्ग विश्वविद्यालय में प्रोफेसर (रसायन) के पद पर हुई। अपनी प्रसिद्ध पुस्तक 'Principles of chemistry' के प्रारंभिक कार्य के आधार पर मेंडलीव ने 'आवर्तिता के नियम' को प्रतिपादित किया तथा तत्त्वों के लिए आवर्त-सारणी की रचना की। उस समय परमाणु-संरचना के बारे में कोई जानकारी नहीं थी। मेंडलीव की यह धारणा कि तत्त्वों के गुण किस प्रकार से उनके परमाणु द्रव्यमानों से संबंधित हैं, एक प्रकार से काल्पनिक थी। कुछ तत्त्वों को वर्ग में उनके रासायनिक गुणों के आधार पर उचित स्थान देने के लिए मेंडलीव ने उन तत्त्वों के युग्मों के क्रम को प्रतिलोकित कर दिया तथा विश्वास के साथ कहा कि उनके परमाणु-भारों में अशुद्धियाँ थीं। मेंडलीव ने अपनी दूरदृष्टि के आधार पर उस समय तक अज्ञात तत्त्वों के लिए सारणी में रिक्त स्थान छोड़ दिए तथा उन तत्त्वों से संबंधित ज्ञात तत्त्वों के गुणों में प्रेक्षित (observed) प्रवृत्ति के आधार पर उन तत्त्वों के गुणों की प्रागुक्ति भी की। मेंडलीव की प्रागुक्तियाँ अज्ञात तत्त्वों की खोज के उपरांत सही तथा चकित कर देने वाली पाई गईं।

दमित्री इवानोविच मेंडलीव
(1834-1907)

तदनंतर मेंडलीव के आवर्तिता-नियम ने दशकों तक खोज के विभिन्न क्षेत्रों को प्रेरित कर के उसे आगे बढ़ाया। सन् 1890 में प्रथम दो उत्कृष्ट गैसों (ऑर्गन तथा हीलियम) की खोज ने एक विशेष वर्ग की पूर्ति के लिए उसी प्रकार के अन्य तत्त्वों की खोज की संभावना को प्रेरित किया। इसी संभावना के आधार पर रैमसे (Ramsay) ने क्रिप्टॉन (Krypton) तथा जीनॉन (Xenon) की खोज में सफलता प्राप्त की। बीसवीं शताब्दी के प्रारंभिक वर्षों में यूरेनियम तथा थोरियम रेडियोधर्मी क्षय श्रेणी पर शोध-कार्य भी आवर्त सारणी से प्रेरित था।

मेंडलीव एक बहुमुखी प्रतिभा वाले व्यक्ति थे। विज्ञान के अनेक क्षेत्रों में उन्हें रुचि थी। उन्होंने रूस के प्राकृतिक साधनों से संबंधित अनेक समस्याओं पर कार्य किया। उन्होंने उन्नत बैरोमीटर (Accurate barometer) का आविष्कार किया। सन् 1890 में उन्होंने प्रोफेसर के पद से त्यागपत्र दे दिया। तत्पश्चात् उनकी नियुक्ति बाट एवं माप ब्यूरो में निदेशक के पद पर हुई। जीवन के अंतिम क्षणों तक वे शोध के अनेक क्षेत्रों में लगे रहे। सन् 1907 में उनकी मृत्यु हो गई।

आधुनिक आवर्त-सारणी (चित्र 3.2) के अवलोकन से यह स्पष्ट हो जाता है कि परमाणु-क्रमांक 101 वाले तत्त्व का नामकरण **मेंडलीवियम** (Mendeleevium) करके मेंडलीव का नाम अमर कर दिया गया। मेंडलीव के कुशल नेतृत्व की मान्यता के आधार पर अमेरिकी वैज्ञानिक ग्लेन टी. सीबर्ग (Glenn T. Seaborg) ने परमाणु-क्रमांक 101 वाले तत्त्व का नाम 'मेंडलीवियम' प्रस्तावित किया था, जो स्वयं इस तत्त्व के खोजकर्ता थे। मेंडलीव ऐसे प्रथम रसायनज्ञ थे, जिन्होंने उन तत्त्वों के रासायनिक गुणों की प्रागुक्ति में तत्त्वों के 'आवर्तिता के सिद्धांत' को आधार बनाया था, जिनकी खोज नहीं हुई थी। यही सिद्धांत लगभग सभी परायूरेनियम तत्त्वों (Transuranic Elements) की खोज का स्रोत रहा।

आवर्त नियम का संशोधन किया गया। इसे **आधुनिक आवर्त नियम** कहते हैं। यह इस प्रकार है –

'तत्त्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुणधर्म उनके परमाणु-क्रमांकों के आवर्ती फलन होते हैं।' (The physical and chemical properties of the elements are periodic functions of their atomic numbers.)

आवर्त नियम के द्वारा प्राकृतिक रूप से पाए जाने वाले 94 तत्त्वों में उल्लेखनीय समानताएँ मिलीं। ऐक्टीनियम और प्रोटोक्टीनियम की भाँति नेप्ट्यूनियम और प्लूटोनियम भी यूरेनियम के अयस्क पिच ब्लैंड में पाए गए। इससे अकार्बनिक रसायन शास्त्र में प्रोत्साहन मिला और कृत्रिम अल्पायु वाले तत्त्वों की खोज हुई।

आप पहले पढ़ चुके हैं कि किसी तत्त्व का परमाणु क्रमांक उस तत्त्व के नाभिकीय आवेश (प्रोटॉनों की संख्या) या उदासीन परमाणु में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बराबर होता है। इसके पश्चात् क्वांटम संख्याओं की सार्थकता और इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों की आवर्तिता को समझना सरल हो जाता है। अब यह स्वीकार कर लिया गया है कि आवर्त नियम तत्त्वों तथा उनके यौगिकों के भौतिक तथा रासायनिक गुणों का फलन है, जो तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास पर आधारित है।

समय-समय पर आवर्त-सारणी के विभिन्न रूप प्रस्तुत किए गए हैं। कुछ रूप तत्त्वों की रासायनिक अभिक्रियाओं तथा संयोजकता पर बल देते हैं, जबकि कुछ अन्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास पर। इसका आधुनिक स्वरूप (जिसे **आवर्त सारणी का दीर्घ स्वरूप** कहते हैं) बहुत सरल तथा अत्यंत उपयोगी है और इसे चित्र 3.2 में दर्शाया गया है। क्षैतिज पंक्तियों (जिन्हें मेंडलीव ने 'श्रेणी' कहा है) को **आवर्त** (periods) कहा जाता है और ऊर्ध्वाधर स्तंभों को **वर्ग** (group) कहते हैं। समान बाह्य इलेक्ट्रॉन विन्यास वाले तत्त्वों को ऊर्ध्वाधर स्तंभों में रखा जाता है, जिन्हें 'वर्ग' या 'परिवार' कहा जाता है। IUPAC के अनुमोदन के अनुसार, वर्गों को पुरानी पद्धति IA...VIIA, VIII, IB...VII B, के स्थान पर उन्हें 1 से 18 तक की संख्याओं में अंकित करके निरूपित किया गया है।

आवर्त-सारणी में कुल सात आवर्त हैं। आवर्त-संख्या आवर्त में तत्त्व की अधिकतम मुख्य क्वांटम संख्या (n) को दर्शाती है। प्रथम आवर्त में 2 तत्त्व उपस्थित हैं। इसके बाद के आवर्तों में क्रमशः 8, 8, 18, 18 और 32 तत्त्व हैं। सातवाँ आवर्त अपूर्ण आवर्त है। सैद्धांतिक रूप से छठवें आवर्त की तरह इसमें तत्त्वों की अधिकतम संख्या क्वांटम संख्याओं के आधार पर 32 ही होगी। इस रूप में आवर्त-सारणी के छठवें एवं सातवें आवर्त के क्रमशः लेन्थेनाइड और ऐक्टिनाइड के 14-14 तत्त्व नीचे अलग से दर्शाए जाते रहे हैं।

3.4 100 से अधिक परमाणु-क्रमांक वाले तत्त्वों का नामकरण

पूर्व में परंपरागत रूप से नए तत्त्वों का नामकरण उन तत्त्वों के शोधकर्ताओं के नाम पर कर दिया जाता था तथा प्रस्तावित नाम का समर्थन आई.यू.पी.ए.सी. (International Union of Pure and Applied Chemistry) द्वारा कर दिया जाता था। परंतु हाल ही में इस मुद्दे पर विवाद हो गया। उच्च परमाणु-क्रमांक वाले नए तत्त्व इतने अस्थिर होते हैं कि उनकी केवल सूक्ष्म मात्रा (और कभी-कभी तो केवल कुछ परमाणु मात्र ही) प्राप्त होती हैं। इन तत्त्वों के संश्लेषण और विशेष गुणों के अध्ययन के लिए महँगे तथा आधुनिक उपकरणों और प्रयोगशाला की आवश्यकता होती है। विश्व की कुछ ही प्रयोगशालाओं में स्पर्धा की भावना से ऐसा काम होता है। कभी-कभी वैज्ञानिक बिना विश्वसनीय आँकड़े इकट्ठे किए, नए तत्त्वों की खोज का दावा करने के लिए लालायित हो जाते हैं। उदाहरण के तौर पर– अमेरिकी और रूसी, दोनों ही देशों के वैज्ञानिकों ने 104 परमाणु-क्रमांक वाले तत्त्व की खोज का दावा किया। अमेरिकी वैज्ञानिक ने इसे 'रदरफोर्डियम' (Rutherfordium) तथा रूसी वैज्ञानिकों ने इसे 'कुरशाटोवियम' (Kurchatovium) नाम दिया। इस तरह की कठिनाई को दूर करने के लिए IUPAC ने सुझाव दिया कि जब तक तत्त्व की खोज सिद्ध न हो जाए और नाम का समर्थन न हो जाए, तब तक शून्य एवं 1 से 9 तक संख्याओं के लिए संख्यात्मक मूल (numerical root) का प्रयोग करते हुए इनके नामों को परमाणु क्रमांकों के आधार पर सीधे दिया जाए। इसे सारणी 3.4 में दिया गया है।

ग्लेन टी सीबर्ग के कार्य की शुरुआत बीसवीं शताब्दी के लगभग मध्य (सन् 1940) में प्लूटोनिया की खोज से हुई। इसके बाद यूरेनियम के बाद वाले (94 से लेकर 102 तक) तत्त्वों में आवर्त-सारणी में बदलाव आया और ऐक्टिनाइड को लैन्थेनाइड के नीचे रखा गया। सन् 1951 में सीबर्ग को रसायन शास्त्र का नोबेल पुरस्कार उनके काम के लिए दिया गया। उन्हें आदर देने के लिए तत्त्व-संख्या 106 का नाम 'सीबर्गियम' (Sg) रखा गया।

PERIOD NUMBER	Representative elements GROUP NUMBER 1	2	*d*-Transition elements GROUP NUMBER 3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Representative elements GROUP NUMBER 13	14	15	16	17	Noble gases 18
	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	←	VIII	→	I B	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	0
1	1 H $1s^1$																	2 He $1s^2$
2	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$											5 B $2s^22p^1$	6 C $2s^22p^2$	7 N $2s^22p^3$	8 O $2s^22p^4$	9 F $2s^22p^5$	10 Ne $2s^22p^6$
3	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$											13 Al $3s^23p^1$	14 Si $3s^23p^2$	15 P $3s^23p^3$	16 S $3s^23p^4$	17 Cl $3s^23p^5$	18 Ar $3s^23p^6$
4	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $3d^14s^2$	22 Ti $3d^24s^2$	23 V $3d^34s^2$	24 Cr $3d^54s^1$	25 Mn $3d^54s^2$	26 Fe $3d^64s^2$	27 Co $3d^74s^2$	28 Ni $3d^84s^2$	29 Cu $3d^{10}4s^1$	30 Zn $3d^{10}4s^2$	31 Ga $4s^24p^1$	32 Ge $4s^24p^2$	33 As $4s^24p^3$	34 Se $4s^24p^4$	35 Br $4s^24p^5$	36 Kr $4s^24p^6$
5	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $4d^15s^2$	40 Zr $4d^25s^2$	41 Nb $4d^45s^1$	42 Mo $4d^55s^1$	43 Tc $4d^55s^2$	44 Ru $4d^75s^1$	45 Rh $4d^85s^1$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $4d^{10}5s^1$	48 Cd $4d^{10}5s^2$	49 In $5s^25p^1$	50 Sn $5s^25p^2$	51 Sb $5s^25p^3$	52 Te $5s^25p^4$	53 I $5s^25p^5$	54 Xe $5s^25p^6$
6	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 La* $5d^16s^2$	72 Hf $4f^{14}5d^26s^2$	73 Ta $5d^36s^2$	74 W $5d^46s^2$	75 Re $5d^56s^2$	76 Os $5d^66s^2$	77 Ir $5d^76s^2$	78 Pt $5d^96s^1$	79 Au $5d^{10}6s^1$	80 Hg $5d^{10}6s^2$	81 Tl $6s^26p^1$	82 Pb $6s^26p^2$	83 Bi $6s^26p^3$	84 Po $6s^26p^4$	85 At $6s^26p^5$	86 Rn $6s^26p^6$
7	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 Ac** $6d^17s^2$	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Uuu	112 Uub	–	114 Uuq	–	Uuh	–	–

f - Inner transition elements

*Lanthanoids $4f^n5d^{0-1}6s^2$	58 Ce $4f^25d^06s^2$	59 Pr $4f^35d^06s^2$	60 Nd $4f^45d^06s^2$	61 Pm $4f^55d^06s^2$	62 Sm $4f^65d^06s^2$	63 Eu $4f^75d^06s^2$	64 Gd $4f^75d^16s^2$	65 Tb $4f^95d^06s^2$	66 Dy $4f^{10}5d^06s^2$	67 Ho $4f^{11}5d^06s^2$	68 Er $4f^{12}5d^06s^2$	69 Tm $4f^{13}5d^06s^2$	70 Yb $4f^{14}5d^06s^2$	71 Lu $4f^{14}5d^16s^2$
**Actinoids $5f^n6d^{0-2}7s^2$	90 Th $5f^06d^27s^2$	91 Pa $5f^26d^17s^2$	92 U $5f^36d^17s^2$	93 NP $5f^46d^17s^2$	94 Pu $5f^66d^07s^2$	95 Am $5f^76d^07s^2$	96 Cm $5f^76d^17s^2$	97 Bk $5f^96d^07s^2$	98 Cf $5f^{10}6d^07s^2$	99 Es $5f^{11}6d^07s^2$	100 Fm $5f^{12}6d^07s^2$	101 Md $5f^{13}6d^07s^2$	102 No $5f^{14}6d^07s^2$	103 Lr $5f^{14}6d^17s^2$

चित्र 3.2 तत्त्वों के परमाणु-क्रमांक तथा तलस्थ अवस्था इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के साथ आवर्त सारणी का दीर्घ रूप। सन् 1984 के IUPAC के अनुमोदन के अनुसार वर्गों को 1 से 18 तक दर्शाया गया है। इस प्रकार का संकेतन वर्गों **I A–VIIA**, *VIII*, **I B–VII B** एवं *O* से प्रदर्शित करने की पुरानी पद्धति को प्रतिस्थापित करता है।

सारणी 3.4 तत्त्वों के IUPAC नामकरण हेतु संकेतन

अंक	नाम	संक्षिप्त रूप
0	nil	n
1	un	u
2	bi	b
3	tri	t
4	quad	q
5	pent	p
6	hex	h
7	sept	s
8	oct	o
9	enn	e

मूलों को अंकों के क्रम में एक साथ रखा जाता है, जिससे क्रमांक प्राप्त होता है तथा अंत में 'इअम' (ium) जोड़ दिया जाता है। 100 से ऊपर परमाणु क्रमांक वाले तत्त्वों के IUPAC नाम सारणी 3.5 में दर्शाए गए हैं।

इस प्रकार, नए तत्त्व को पहले अस्थायी नाम और तीन अक्षर वाला प्रतीक दिया जाता है। बाद में हर देश के IUPAC प्रतिनिधि के मतदान से स्थायी नाम तथा प्रतीक दिया जाता है। स्थायी नाम में उस देश का या प्रदेश का नाम हो सकता है, जहाँ इस तत्त्व की खोज हुई है अथवा श्रद्धा प्रकट करने के लिए किसी प्रसिद्ध वैज्ञानिक का नाम हो सकता है। परमाणु-क्रमांक 112, 114 और 116 वाले तत्त्वों की खोज हो चुकी है। परमाणु क्रमांक 113, 115, 117 और 118 वाले तत्त्व अभी तक अज्ञात हैं।

उदाहरण 3.1

120 परमाणु क्रमांक वाले तत्त्व का IUPAC नाम तथा प्रतीक (symbol) क्या होगा?

हल

सारणी 3.4 के अनुसार 1, 2 तथा 0 अंकों के लिए मूल (root) क्रमशः un, bi तथा nil होंगे। अतः 120 परमाणु-क्रमांक वाले तत्त्व का नाम Unbinilum तथा प्रतीक Ubn होगा।

सारणी 3.5 परमाणु-क्रमांक 100 से अधिक वाले तत्त्वों का नामकरण

परमाणु-क्रमांक	नाम	प्रतीक	IUPAC नाम	IUPAC नाम
101	Unnilunium	Unu	Mendelevium	Md
102	Unnilbium	Unb	Nobelium	No
103	Unniltrium	Unt	Lawrencium	Lr
104	Unnilquadium	Unq	Rutherfordium	Rf
105	Unnilpentium	Unp	Dubnium	Db
106	Unnilhexium	Unh	Seaborgium	Sg
107	Unnilseptium	Uns	Bohrium	Bh
108	Unniloctium	Uno	Hassnium	Hs
109	Unnilennium	Une	Meitnerium	Mt
110	Ununnilium	Uun	Darmstadtium	Ds
111	Unununuium	Uuu	Rontgenium*	Rg*
112	Ununbium	Uub	*	*
113	Ununtrium	Uut	+	
114	Ununquadium	Uuq	*	*
115	Ununpentium	Uup	+	
116	Ununhexium	Uuh	*	*
117	Ununseptium	Uus	+	
118	Ununoctium	Uuo	+	

* अधिकृत IUPAC नाम की घोषणा अभी तक नहीं हुई है। + तत्त्व, जिन्हें खोजा जाना है।

3.5 तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास तथा आवर्त सारणी

पिछले एकक में हमने यह जाना कि किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन की पहचान चार क्वांटम संख्याओं से की जा सकती है। मुख्य क्वांटम संख्या (n) परमाणु के मुख्य ऊर्जा स्तर, जिसे 'कोश' (shell) कहते हैं, को व्यक्त करती है। हमने यह भी जाना कि किस तरह परमाणु में इलेक्ट्रॉन भिन्न-भिन्न उप-कोशों में भरे जाते हैं, जिन्हें हम s, p, d, f कहते हैं। परमाणु में इलेक्ट्रॉनों के वितरण को ही उसका 'इलेक्ट्रॉनिक विन्यास' कहते हैं। किसी तत्त्व की आवर्त सारणी में स्थिति उसके भरे जानेवाले अंतिम कक्षक की क्वांटम-संख्याओं को दर्शाती है। इस भाग में हम दीर्घाकार आवर्त सारणी तथा तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के मध्य सीधे संबंध के बारे में जानकारी प्राप्त करेंगे।

(क) आवर्त में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

आवर्त मुख्य ऊर्जा या बाह्य कोश के लिए n का मान बताता है। आवर्त सारणी में प्रत्येक उत्तरोत्तर आवर्त (successive period) की पूर्ति अगले उच्च मुख्य ऊर्जा स्तर $n=1$, $n=2$ आदि से संबंधित होती है। यह देखा जा सकता है कि प्रत्येक आवर्त में तत्त्वों की संख्या, भरे जानेवाले ऊर्जा-स्तर में उपलब्ध परमाणु-कक्षकों की संख्या से दुगुनी होती है। इस प्रकार प्रथम आवर्त ($n=1$) का प्रारंभ सबसे निचले स्तर ($1s$) के भरने से शुरू होता है। उसमें दो तत्त्व होते हैं। हाइड्रोजन का विन्यास ($1s^1$) तथा हीलियम ($1s^2$) है। इस प्रकार, प्रथम कोश (K कोश) पूर्ण हो जाता है। दूसरा आवर्त ($n = 2$) लीथियम से आरंभ होता है ($Li=1s^2,2s^1$), जिसमें तीसरा इलेक्ट्रॉन 2s कक्षक में प्रवेश करता है। अगले तत्त्व बेरिलियम में चार इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं। इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास ($1s^2,2s^2$) है। इसके बाद बोरॉन तत्त्व से शुरू करते हुए जब हम निऑन तत्त्व तक पहुँचते हैं, तो $2p$ कक्षक पूर्ण रूप से इलेक्ट्रॉनों से भर जाता है। इस प्रकार L कोश निऑन ($2s^2\ 2p^6$) तत्त्व के साथ पूर्ण हो जाता है। अतः दूसरे आवर्त में तत्त्वों की संख्या आठ होती है। आवर्त सारणी का तीसरा आवर्त ($n = 3$) सोडियम तत्त्व के साथ प्रारंभ होता है, जिसमें इलेक्ट्रॉन $3s$ कक्षक में जाता है। उत्तरोत्तर $3s$ एवं $3p$ कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के भरने के पश्चात् तीसरे आवर्त में तत्त्वों की संख्या सोडियम से ऑर्गन तक कुल मिलाकर आठ हो जाती है।

चौथे आवर्त ($n = 4$) का प्रारंभ पोटैशियम से, $4s$ कक्षक के भरने के साथ होता है। यहाँ यह बात महत्त्वपूर्ण है कि $4p$ कक्षक के भरने से पूर्व ही $3d$ कक्षक का भरना शुरू हो जाता है, जो ऊर्जात्मक (energetically) रूप से अनुकूल है। इस प्रकार, हमें तत्त्वों की $3d$ संक्रमण-श्रेणी ($3d$ transtitian series) प्राप्त हो जाती है। यह स्केन्डियम (Scandium : Z = 21) से प्रारंभ होती है, जिसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^1\ 4s^2$ होता है। $3d$ कक्षक जिंक ($Zn, Z = 30$) पर पूर्ण रूप से भर जाता है, जिसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^{10}\ 4s^2$ है। चौथा आवर्त $4p$ कक्षकों के भरने के साथ क्रिप्टॉन (Krypton) पर समाप्त होता है। कुल मिलाकर चौथे आवर्त में 18 तत्त्व होते हैं। पाँचवाँ आवर्त ($n = 5$) रूबिडियम से शुरू होता है, चौथे आवर्त के समान है। उसमें $4d$ इट्रियम (ytrrium, Z=39) से $4d$ संक्रमण श्रेणी ($4d$ transition series) शुरू होती है। यह आवर्त $5p$ कक्षकों के भरने पर जीनॉन (Xenon) पर समाप्त होता है। छठवें आवर्त ($n = 6$) में 32 तत्त्व होते हैं। उत्तरोत्तर इलेक्ट्रॉन $6s$, $4f$, $5d$ तथा $6p$ कक्षकों में भरे जाते हैं। $4f$ कक्षकों का भरना सीरियम (cerium, Z=58) से शुरू होकर ल्यूटीशियम (Lutetium, Z=71) पर समाप्त होता है। इसे $4f$ **आंतरिक संक्रमण श्रेणी** या **लेन्थैनॉयड श्रेणी** (Lenthanoid Series) कहते हैं।

सातवाँ आवर्त ($n=7$) छठवें आवर्त के समान है, जिसमें इलेक्ट्रॉन उत्तरोत्तर $7s$, $5f$, $6d$ और $7p$ कक्षक में भरते हैं। इनमें कृत्रिम विधियों (artificial methods) द्वारा मानव-निर्मित रेडियोधर्मी तत्त्व हैं। सातवाँ आवर्त 118वें परमाणु क्रमांक वाले (अभी खोजे जाने वाले) तत्त्व के साथ पूर्ण होगा, जो उत्कृष्ट गैस-परिवार से संबंधित होगा।

ऐक्टिनियम (Actinium, Z = 89) के पश्चात् $5f$ कक्षक भरने के फलस्वरूप $5f$ **आंतरिक संक्रमण-श्रेणी** ($5f$ inner transition series) प्राप्त होती है। इसे 'ऐक्टिनॉयड श्रेणी' (Actinoid Series) कहते हैं। $4f$ तथा $5f$ आंतरिक संक्रमण-श्रेणियों को आवर्त सारणी के मुख्य भाग से बाहर रखा गया है, ताकि इसकी संरचना को अक्षुण्ण रखा जा सके और

साथ ही समान गुणधर्मों वाले तत्त्वों को एक ही स्तंभ में रखकर वर्गीकरण के सिद्धांत का भी पालन किया जा सके।

उदाहरण 3.2

आवर्त सारणी के पाँचवें आवर्त में 18 तत्त्वों के होने की व्याख्या आप किस प्रकार करेंगे?

हल

जब n=5 होता है, तो l=0,1,2,3 होता है। उपलब्ध कक्षकों $4d$, $5s$ और 5P की ऊर्जाओं के बढ़ने का क्रम इस प्रकार है– $5s<4d<5d$ में कुल मिलाकर 9 कक्षक उपलब्ध हैं। इनमें अधिकतम 18 इलेक्ट्रॉन भरे जा सकते हैं। इसीलिए आवर्त 5 में 18 तत्त्व होते हैं।

(ग) वर्गवार इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

एक ही वर्ग या ऊर्ध्वाधर स्तंभ में उपस्थित तत्त्वों के संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉनिक विन्यास समान होते हैं। इनके बाह्य कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या एवं गुणधर्म भी समान होते हैं। उदाहरण के लिए वर्ग 1 के तत्त्वों (क्षार धातुओं) का संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉनिक विन्यास ns^1 होता है, जैसा नीचे दिखाया गया है। इस प्रकार यह स्पष्ट हो जाता है कि किसी तत्त्व के गुणधर्म उसके परमाणु-क्रमांक पर निर्भर करते हैं, न कि उसके सापेक्षिक परमाणु-द्रव्यमान पर।

3.6 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास और तत्त्वों के प्रकार (s,p,d,f ब्लॉक)

आवर्त वर्गीकरण का सैद्धांतिक मूलाधार 'ऑफबाऊ का सिद्धांत' (Aufbau Principle) तथा परमाणुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है। आवर्त सारणी के ऊर्ध्वाधर स्तंभों (vertical columns) में स्थित तत्त्व एक **वर्ग** (Group) अथवा **परिवार** (family) की रचना करते हैं, और समान रासायनिक गुणधर्म दर्शाते हैं। यह समानता इसलिए होती है, क्योंकि इन तत्त्वों के बाह्यतम कोश में इलेक्ट्रॉनों की संख्या और वितरण एक ही प्रकार का होता है। इन तत्त्वों का विभाजन चार विभिन्न ब्लॉकों s,p,d और f में किया जा सकता है, जो इस बात पर निर्भर करता है कि किस प्रकार के कक्षक इलेक्ट्रॉनों द्वारा भरे जा रहे हैं। इसे चित्र 3.3 में दर्शाया गया है।

इस प्रकार के वर्गीकरण में दो अपवाद देखने को मिलते हैं। पहला अपवाद हीलियम का है। उसे s-ब्लॉक के तत्त्वों में संबद्ध होना चाहिए, परंतु इसका स्थान आवर्त सारणी में वर्ग 18 के तत्त्वों के साथ p- ब्लॉक में है। इसका औचित्य इस आधार पर है कि हीलियम का संयोजी कोश (valance shell) पूरा भरा हुआ है (He=$1s^2$), जिसके फलस्वरूप यह उत्कृष्ट गैसों के अभिलक्षणों को प्रदर्शित करती है। दूसरा अपवाद हाइड्रोजन का है। इसमें केवल एक s- इलेक्ट्रॉन है (H=$1s^1$)। इस प्रकार इसका स्थान वर्ग 1 में क्षारीय धातुओं के साथ होना चाहिए। दूसरी ओर, यह एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके उत्कृष्ट गैस (हीलियम) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त कर सकती है। इस प्रकार इसका व्यवहार वर्ग 17 (हैलोजेन परिवार) की भाँति हो सकता है। चूँकि यह एक विशेष स्थिति है, अतः हाइड्रोजन को आवर्त सारणी में सबसे ऊपर अलग से स्थान देना अधिक तर्कसंगत माना गया है (चित्र 3.2 और 3.3 को देखें)।

अब आवर्त सारणी में दिखाए गए चार प्रकार के तत्त्वों के मुख्य लक्षणों की चर्चा हम करेंगे। इन तत्त्वों के बारे में अधिक जानकारी का विवरण बाद में दिया जाएगा। उनके लक्षणों की चर्चा करने के लिए जिस शब्दावली का उपयोग किया गया है, उसका वर्गीकरण भाग 3.7 में किया गया है।

3.6.1 s-ब्लॉक के तत्त्व

वर्ग 1 के तत्त्वों (क्षारीय धातुओं) तथा वर्ग 2 के तत्त्वों (क्षारीय मृदा धातुओं) के बाह्यतम कोश के सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्रमशः ns^1 तथा ns^2 हैं। इन दोनों वर्गों के तत्त्व आवर्त सारणी के s- ब्लॉक से संबद्ध हैं। ये सभी क्रियाशील धातुएँ हैं। इनके आयनन एंथैल्पी के मान कम होते हैं। ये तत्त्व सरलतापूर्वक

परमाणु-संख्या	प्रतीक	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
3	Li	$1s^2 2s^1$ **अथवा** [He]$2s^1$
11	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ **अथवा** [Ne]$3s^1$
19	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ **अथवा** [Ar]$4s^1$
37	Rb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$ **अथवा** [Kr]$5s^1$
55	Cs	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$ **अथवा** [Xe]$6s^1$
87	Fr	[Rn]$7s^1$

H

s-BLOCK

	1	2
1s		
2s	Li	Be
3s	Na	Mg
4s	K	Ca
5s	Rb	Sr
6s	Cs	Ba
7s	Fr	Ra

d-BLOCK

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5d	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
6d	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub

p-BLOCK

	13	14	15	16	17	18
						He
2p	B	C	N	O	F	Ne
3p	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4p	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5p	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6p	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7p	–	Uuq	–	Uuh	–	–

f-BLOCK

Lanthanoids 4f	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinoids 5f	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

चित्र 3.3 विभिन्न कक्षकों के भरने के आधार पर आवर्त सारणी में तत्त्वों के प्रकार। तत्त्वों को मोटे तौर पर धातु ( ) प्रधातु ( ) एवं उपधातु ( ) के रूप में दर्शाया गया है।

बाह्यतम इलेक्ट्रॉन त्यागने के पश्चात् 1+ आयन (क्षारीय धातुओं में) या 2+ आयन (मृदा क्षारीय धातुओं में) बना लेते हैं। वर्ग में नीचे की ओर जाने पर इन धातुओं के धात्विक लक्षण तथा अभिक्रियाशीलता में वृद्धि होती है। अधिक अभिक्रियाशील होने के कारण वे प्रकृति में शुद्ध रूप में नहीं पाई जाती हैं। लीथियम और बेरीलियम को छोड़कर s- ब्लॉक के तत्त्वों के यौगिक मुख्य रूप से आयनिक होते हैं।

3.6.2 *p*-ब्लॉक के तत्त्व

आवर्त सारणी के *p*- ब्लॉक में वर्ग 13 से लेकर वर्ग 18 तक के तत्त्व सम्मिलित हैं। *p*- ब्लॉक के तत्त्वों और *s*- ब्लॉक के तत्त्वों को संयुक्त रूप से **निरूपक तत्त्व (Representative elements)** या **मुख्य वर्ग के तत्त्व (Main Group Elements)** कहा जाता है। प्रत्येक आवर्त में इनका बाह्यतम इलेक्ट्रॉनिक विन्यास ns^2, np^1 से ns^2, np^6 तक परिवर्तित होता है। प्रत्येक आवर्त ns^2, np^6, उत्कृष्ट गैस के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के साथ समाप्त होता है। उत्कृष्ट गैसों में संयोजी कोश में सभी कक्षक इलेक्ट्रॉनों से पूरे भरे होते हैं। इलेक्ट्रॉनों को हटाकर या जोड़कर इस स्थायी व्यवस्था को बदलना बहुत कठिन होता है। इसीलिए उत्कृष्ट गैसों की रासायनिक अभिक्रियाशीलता बहुत कम होती है। उत्कृष्ट गैसों के परिवार से पहले अधातुओं के रासायनिक रूप से दो महत्त्वपूर्ण वर्ग हैं। ये वर्ग हैं 17वें वर्ग के हैलोजेन (Halogens) तथा 16वें वर्ग के तत्त्व 'चाल्कोजेन' (Chalcogen)। इन दो वर्गों के तत्त्वों की उच्च ऋणात्मक इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी (negative electron gain enthalpy) होती है। ये तत्त्व आसानी से क्रमशः एक या दो इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर स्थायी उत्कृष्ट गैस इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त कर लेते हैं। आवर्त में बाईं से दाईं ओर बढ़ने पर तत्त्वों के अधात्विक लक्षणों में वृद्धि होती है तथा किसी वर्ग में ऊपर से नीचे की तरफ जाने पर धात्विक लक्षणों में वृद्धि होती है।

3.6.3 *d*- ब्लॉक के तत्त्व (संक्रमण तत्त्व)

आवर्त सारणी के मध्य में स्थित वर्ग 3 से वर्ग 12 वाले तत्त्व *d*-ब्लॉक के तत्त्व कहलाते हैं। इस ब्लॉक के तत्त्वों की पहचान इनके आंतरिक *d*-आर्बिटल में इलेक्ट्रॉनों के भरे जाने के आधार पर की जाती है। यही कारण है कि ये तत्त्व ***d*-ब्लॉक के तत्त्व** कहलाते हैं। इन तत्त्वों का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $(n-1)d^{1-10}ns^{0-2}$ है। ये सभी तत्त्व धातुएँ हैं। इन तत्त्वों के आयन प्रायः रंगीन होते हैं तथा परिवर्ती संयोजकता एवं अनुचुंबकीयता प्रदर्शित करते हैं, और उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त होते हैं। Zn, Cd तथा *Hg* के सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $(n-1)d^{10}ns^2$ होते हुए भी ये धातुएँ संक्रमण तत्त्वों के बहुत-से लक्षणों को प्रदर्शित नहीं करती हैं। *d*-ब्लॉक के तत्त्व रासायनिक तौर पर अतिक्रियाशील s-ब्लॉक के तत्त्वों तथा कम क्रियाशील 13वें तथा 14वें वर्गों के तत्त्वों के बीच एक प्रकार से सेतु का कार्य करते हैं। इसी कारण *d*-ब्लॉक के तत्त्वों को **'संक्रमण तत्त्व'** भी कहते हैं।

3.6.4 *f*- ब्लॉक के तत्त्व (आंतरिक संक्रमण तत्त्व)

मुख्य आवर्त सारणी में नीचे जिन तत्त्वों को दो क्षैतिज पंक्तियों में रखा गया है, उन्हें लैन्थेनॉयड ($_{58}Ce$ – $_{72}Lu$) तथा ऐक्टीनॉयड ($_{90}Th$ – $_{103}Lr$) कहते हैं। इन श्रेणियों के तत्त्वों की पहचान इनके सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $[(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-1}ns^2]$ द्वारा की जाती है। इन तत्त्वों में अंतिम इलेक्ट्रॉन *f* उप-कोश में भरता है। इसी आधार पर इन श्रेणियों के तत्त्वों को ***f*-ब्लॉक के तत्त्व** (आंतरिक संक्रमण तत्त्व) कहते हैं। ये सभी तत्त्व धातुएँ हैं। प्रत्येक श्रेणी में तत्त्वों के गुण लगभग समान हैं। प्रारंभिक ऐक्टीनॉयड श्रेणी के तत्त्वों की अनेक संभावित ऑक्सीकरण अवस्थाओं के फलस्वरूप इन तत्त्वों का रसायन इनके संगत लैन्थैनॉयड श्रेणी के तत्त्वों की तुलना में अत्यधिक जटिल होता है। ऐक्टीनॉयड श्रेणी के तत्त्व रेडियोधर्मी (Radioactive) होते हैं। बहुत से ऐक्टीनॉयड तत्त्वों को नाभिकीय अभिक्रियाओं द्वारा नैनोग्राम (Nenogram) या उससे भी कम भाग में प्राप्त किया गया है। इन तत्त्वों के रसायन का अध्ययन पूर्ण रूप से नहीं हो पाया है। यूरेनियम के बाद वाले तत्त्व 'परायूरेनियम तत्त्व' कहलाते हैं।

उदाहरण 3.3

परमाणु क्रमांक 117 एवं 120 वाले तत्त्वों की खोज अब तक नहीं हो पाई है। बताएँ कि इन तत्त्वों का स्थान आवर्त सारणी के किस परिवार/वर्ग में होना चाहिए तथा प्रत्येक का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्या होगा?

हल

चित्र 3.2 में दी गई सारणी से स्पष्ट है कि परमाणु क्रमांक 117 वाले तत्त्व का स्थान आवर्त सारणी में हैलोजेन परिवार (वर्ग 17) में At के नीचे होगा तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [Rn] $5f^{14}6d^{10}7s^27p^5$ होगा। परमाणु क्रमांक 120 वाले तत्त्व का स्थान वर्ग 2 (क्षारीय मृदा धातुएँ) में Ra के नीचे होगा तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [Uuo] $8s^2$ होगा।

3.6.5 धातु, अधातु और उप-धातु

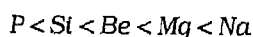
तत्त्वों के s-,p-,d तथा f-ब्लॉकों में वर्गीकरण के अलावा इनके गुणों के आधार पर मोटे तौर पर इन्हें धातुओं तथा अधातुओं में विभाजित किया जा सकता है (चित्र 3.3)। ज्ञात तत्त्वों में 78 प्रतिशत से अधिक संख्या धातुओं की है, जो आवर्त सारणी की बाईं ओर स्थित हैं। धातुएँ कमरे के ताप पर सामान्यतया ठोस होती हैं। [मर्करी इसका अपवाद है, गैलियम और सीजियम के गलनांक भी बहुत कम, क्रमशः 303K और 302K हैं।] धातुओं के गलनांक एवं क्वथनांक उच्च होते हैं। ये ताप तथा विद्युत् के सुचालक होते हैं। ये आघातवर्ध्य (हथौड़े से पीटने पर पतली चादर में ढाले जा सकने वाले) तथा तन्य (जिसके तार खींचे जा सकते हैं) होते हैं। दूसरी अधातुएँ आवर्त सारणी के दाईं ओर स्थित हैं। दीर्घ आवर्त सारणी में किसी वर्ग में तत्त्वों के धात्विक गुणों में ऊपर से नीचे की ओर जाने पर वृद्धि होती है और आवर्त में बाईं ओर से दाईं ओर जाने पर धात्विक गुण कम होते जाते हैं। अधातुएँ कक्षताप पर ठोस एवं गैस होती हैं। इनके गलनांक तथा क्वथनांक कम होते हैं (बोरोन और कार्बन अपवाद हैं)। ये ताप तथा विद्युत् के अल्प चालक हैं। बहुत से अधात्विक ठोस भंगुर (Brittle) होते हैं। ये ही अघात और तन्य नहीं होते हैं। तत्त्वों के धात्विक से अधात्विक गुणों में परिवर्तन असंलग्न (abrupt) नहीं होता है, बल्कि यह परिवर्तन टेढ़ी-मेढ़ी रेखा (Zig-Zag line) के रूप में देखने को मिलता है। (चित्र 3.3) आवर्त सारणी से विकर्ण (टेढ़ी-मेढ़ी) रेखा के सीमावर्ती स्थित जर्मेनियम, सिलिकॉन, आर्सेनिक, ऐन्टेमनी तथा टेलुरियम तत्त्व, धातुओं एवं अधातुओं- 'दोनों के अभिलक्षण दर्शाते हैं। इस प्रकार के तत्त्वों को उप-धातु' (Metalloid) कहते हैं।

उदाहरण 3.4

परमाणु क्रमांक और आवर्त सारणी में स्थिति को ध्यान में रखते हुए निम्नलिखित तत्त्वों को उनके बढ़ते हुए धात्विक लक्षण के क्रम में व्यवस्थित कीजिए- Si, Be, Mg, Na एवं P

हल

आवर्त सारणी के वर्ग में ऊपर से नीचे की ओर जाने पर तत्त्वों के धात्विक गुणों में वृद्धि होती है तथा आवर्त में बाईं से दाईं ओर बढ़ने पर धात्विक गुणों में कमी होती है। इस आधार पर दिए गए तत्त्वों के बढ़ते हुए धात्विक लक्षण का क्रम इस प्रकार होगा-

$P < Si < Be < Mg < Na$

3.7 तत्त्वों के गुण-धर्मों में आवर्तिता

आवर्त सारणी में यदि हम ऊपर से नीचे की तरफ जाएँ या बाईं से दाईं ओर जाएँ, तो तत्त्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुणों में एक प्रारूप दिखाई देता है। उदाहरणार्थ- किसी आवर्त में रासायनिक क्रियाशीलता प्रथम वर्ग के धातुओं में बहुत ज़्यादा है, मध्य तक पहुँचकर यह कम हो जाती है और वर्ग 17 के अधातुओं पर पहुँचने पर बढ़कर बहुत ज्यादा हो जाती है। इसी तरह निरूपक तत्त्वों के समूह में (जैसे- क्षारीय धातुओं में) आवर्त सारणी में ऊपर से नीचे जाने पर क्रियाशीलता बढ़ती है, जबकि अधातुओं के समूह में (जैसे- हैलोजन परिवार) ऊपर से नीचे जाने पर क्रियाशीलता घटती है। तत्त्वों के गुणधर्मों में ऐसा क्यों हो रहा है और इस आवर्तिता को हम कैसे समझाएँ? इन सभी प्रश्नों के उत्तर देने के लिए हमें परमाणु की संरचना के सिद्धांत एवं परमाणु के गुणधर्मों की ओर ध्यान देना होगा। इस भाग में हम भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्मों की आवर्तिता की विवेचना करेंगे और उन्हें इलेक्ट्रॉन की संख्या तथा ऊर्जा-स्तर को लेकर समझाएँगे।

3.7.1 भौतिक गुणधर्मों की प्रवृत्ति

तत्त्वों के कई भौतिक गुण (जैसे- गलनांक, क्वथनांक, संलयन एवं वाष्पीकरण) ऊष्मा, परमाण्वीकरण, ऊर्जा आदि सभी आवर्ती परिवर्तन दर्शाते हैं। इस अनुभाग में हम परमाणु एवं आयनिक त्रिज्याएँ, आयनन एंथैल्पी (Ionization Enthalpy), इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी (Electron Gain Enthalpy) और इलेक्ट्रॉन ऋणात्मकता (Electronegativity) में आवर्त प्रवृत्ति का अध्ययन करेंगे।

(क) परमाणु त्रिज्या

परमाणु के आकार का सही-सही निर्धारण बहुत ही जटिल है, जबकि एक गेंद की त्रिज्या आसानी से नापी जा सकती है। क्या आपको इसका कारण मालूम है? पहली बात तो यह है कि परमाणु की त्रिज्या बहुत छोटी (मात्र 1.2×10^{-10}m) होती है। परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रॉन अभ्र (electron cloud) की कोई स्पष्ट सीमा निर्धारित नहीं है। अत: परमाणु का आकार सही तरह से निर्धारित नहीं किया जा सकता। दूसरे शब्दों में- परमाणु त्रिज्या सही नहीं नापी जा सकती। प्रायोगिक विधि के आधार पर परमाणु के आकार का निर्धारण संभव नहीं है। संयुक्त अवस्था में परमाणुओं के बीच की दूरी की जानकारी

के आधार पर परमाणु-आकार का आकलन किया जा सकता है। एकल आबंध (Single Bond) द्वारा जुड़े हुए सहसंयोजक अणुओं (covalent molecules) में उपस्थित दो अधात्विक परमाणुओं के नाभिक के बीच की दूरी ज्ञात कर ली जाती है तथा इस (दूरी) के आधार पर सहसंयोजक त्रिज्या (covalent Radius) का आकलन किया जाता है। उदाहरण के तौर पर– क्लोरीन अणु के लिए बंध दूरी (bond length) का मान 198 pm निर्धारित किया गया है। इस मान का आधा, (99 pm), क्लोरीन की परमाणु त्रिज्या होगी। धातुओं की धात्विक त्रिज्या (Metalic Radius) का मान धात्विक क्रिस्टल में स्थित धातु कोरों की अंतरा नाभिकीय दूरी (Internuclear distance) का आधा होता है। कॉपर धातु में दो संलग्न कॉपर परमाणुओं के बीच की दूरी 256 pm है। अत: कॉपर के लिए धात्विक त्रिज्या का मान 256 pm का आधा, अर्थात् 128 pm होगा। इस पुस्तक में सहसंयोजी त्रिज्या तथा धात्विक त्रिज्या के लिए केवल परमाण्वीय त्रिज्या (Atomic Radius) का प्रयोग किया गया है। चाहे वह तत्त्व हो या धातु या अधातु, परमाण्वीय त्रिज्या को x-किरणों तथा अन्य स्पैक्ट्रोस्कोपिक विधि से नापा जा सकता है।

कुछ तत्त्वों के लिए परमाणु त्रिज्या का मान सारणी 3.6 (क) में दिया गया है।

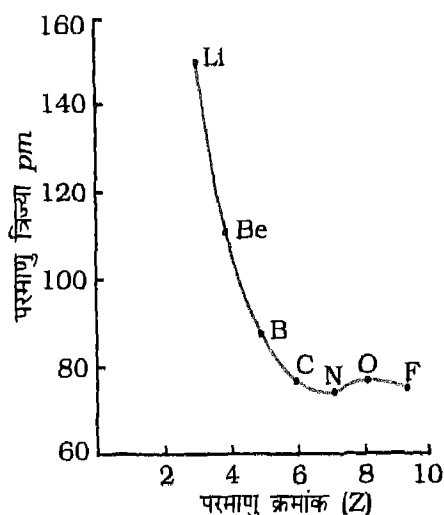
दो प्रकार की प्रवृत्तियाँ स्पष्ट रूप से देखने को मिलती हैं, जिनकी व्याख्या हम नाभिकीय आवेश तथा ऊर्जास्तर से कर सकते हैं। आवर्त में दाईं ओर बढ़ने पर परमाणु-आकार घटता है, जैसा द्वितीय आवर्त के तत्त्वों के परमाणु-आकार से स्पष्ट है (सारणी 3.6 क का अवलोकन करें)। इस प्रवृत्ति का कारण यह है कि आवर्त में दाईं ओर बढ़ने पर बाह्य इलेक्ट्रॉन एक ही संयोजी कोश में स्थित हैं, परंतु उनके नाभिकीय आवेश में हुई वृद्धि के फलस्वरूप बाह्य इलेक्ट्रॉनों का आकर्षण नाभिक की ओर बढ़ता जाता है, जिसके कारण परमाणु त्रिज्या घट जाती है। आवर्त सारणी के वर्गों में परमाणु-क्रमांक के साथ-साथ परमाणु त्रिज्याओं में भी नियमित रूप से वृद्धि होती है, जैसा क्षारीय धातुओं तथा हैलोजेन तत्त्वों के लिए सारणी 3.6 (ख) में दर्शाया गया है। वर्ग में जब हम नीचे की ओर बढ़ते हैं, तो मुख्य क्वांटम संख्या (n) का मान बढ़ता है तथा संयोजी इलेक्ट्रॉन (valence electron) नाभिक से दूर होता जाता है, इसलिए कि आंतरिक ऊर्जा-स्तर इलेक्ट्रॉनों से भरे होते हैं, जो कवच के रूप में बाह्य इलेक्ट्रॉनों पर नाभिक का आकर्षण कम कर देते हैं। फलस्वरूप परमाणु का आकार बढ़ता जाता है, जो परमाणु त्रिज्या के रूप में परिलक्षित होता है।

ध्यान देने की आवश्यकता है कि यहाँ उत्कृष्ट गैसों की परमाणु त्रिज्या पर विचार नहीं किया गया है। एकल परमाणु होने के कारण उनकी अबंधित त्रिज्या बहुत अधिक है। इसलिए उत्कृष्ट गैसों की तुलना दूसरे तत्त्वों की सहसंयोजक त्रिज्या से न करके वान्डरवाल्स त्रिज्या से करनी चाहिए।

सारणी 3.6 (क) आवर्त में परमाणु त्रिज्या के मान (पीकोमीटर) (pm)

परमाणु (आवर्त II)	Li	Be	B	C	N	O	F
परमाणु त्रिज्या	152	111	88	77	70	74	72
परमाणु (आर्वत III)	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
परमाणु त्रिज्या	186	160	143	117	110	104	99

सारणी 3.6 (ख) वर्ग में परमाणु त्रिज्या का मान (पीकोमीटर) (pm)

परमाणु (वर्ग I)	परमाणु त्रिज्या	परमाणु (वर्ग 17)	परमाणु त्रिज्या
Li	152	F	72
Na	186	Cl	99
K	231	Br	114
Rb	244	I	133
Cs	262	At	140

चित्र 3.4 (क) द्वितीय आवर्त में परमाणु क्रमांक के साथ तत्त्वों की परमाणु त्रिज्या में परिवर्तन

चित्र 3.4 (ख) परमाणु क्रमांकों के साथ क्षारीय धातुओं तथा हैलोजेनों की परमाणु त्रिज्याओं में परिवर्तन

(ख) आयनिक त्रिज्या

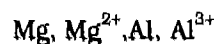
यदि परमाणु से एक इलेक्ट्रॉन निकाल दिया जाए तो धनायन बनता है, जबकि एक इलेक्ट्रॉन मिल जाए, तो परमाणु ऋणायन बन जाता है। आयनिक त्रिज्या का आकलन आयनिक क्रिस्टल में स्थित धनायनों एवं ऋणायनों के बीच की दूरी के निर्धारण के आधार पर किया जा सकता है। साधारणतया तत्त्वों की आयनन त्रिज्या भी परमाणु त्रिज्या की प्रवृत्ति ही दर्शाती है। धनायन आकार में अपने जनक परमाणु (parent atom) से छोटा होता है, क्योंकि इसमें इलेक्ट्रॉनों की संख्या कम होती है, जबकि नाभकीय आवेशजनक परमाणु जैसा ही रहता है। ऋणायन का आकार जनक परमाणु से अधिक होता है, क्योंकि एक या अधिक अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन होने से इलेक्ट्रॉनों में प्रतिकर्षण बढ़ता है और प्रभावी नाभिकीय आवेश में कमी आती है। उदाहरण के तौर पर– फ्लुओराइड आयन की आयनिक त्रिज्या (F^-)136 pm है, जबकि फ्लुओरीन की परमाणु त्रिज्या केवल 72 pm है। दूसरी ओर, सोडियम तत्त्व की परमाणु त्रिज्या 186 pm और Na^+ आयन की त्रिज्या का मान 95 pm है।

जब परमाणुओं तथा आयनों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान होती है, तो ये समइलेक्ट्रॉनी स्पीशीज़ (Isoelectronic species) कहलाते हैं। समइलेक्ट्रॉनिक स्पीशीज के उदाहरण हैं O^{2-},F^-,Na^+,Mg^{2+},O^{2-}। प्रत्येक स्पीशीज़ में इलेक्ट्रॉनों की संख्या 10 है। प्रत्येक स्पीशीज़ की त्रिज्याएँ भिन्न-भिन्न होंगी, क्योंकि प्रत्येक का नाभिकीय आवेश भिन्न है। अधिक धनावेशित धनायन के आयनिक त्रिज्या का मान कम होगा, क्योंकि इनके नाभिक तथा इलेक्ट्रॉनों के बीच आकर्षण अधिक होगा। अधिक ऋणावेशित ऋणायन की आयनिक त्रिज्या का मान अधिक होगा, क्योंकि इलेक्ट्रॉनों के बीच संपूर्ण प्रतिकर्षण का प्रभाव नाभिकीय आवेश से अधिक हो जाएगा तथा आयन का आकार बढ़ जाएगा।

उदाहरण 3.5

निम्नलिखित स्पीशीज़ में किसकी त्रिज्या अधिकतम तथा किसकी त्रिज्या न्यूनतम होगी?

Mg, Mg^{2+}, Al, Al^{3+}

हल

आवर्त में बाईं से दाईं ओर बढ़ने पर परमाणु त्रिज्या का का मान घटता है। धनायन का आकार उसके जनक परमाणु की तुलना में छोटा होता है। समइलेक्ट्रॉनिक स्पीशीज़ में अधिक नाभिकीय आवेश वाली स्पीशीज़ की त्रिज्या छोटी होती है।

अतः अधिकतम आकार वाली स्पीशीज Mg तथा न्यूनतम आकार वाली स्पीशीज़ Al^{3+} होगी।

(ग) आयनन एंथैल्पी

तत्त्वों द्वारा इलेक्ट्रॉन त्यागने की मात्रात्मक प्रकृति 'आयनन

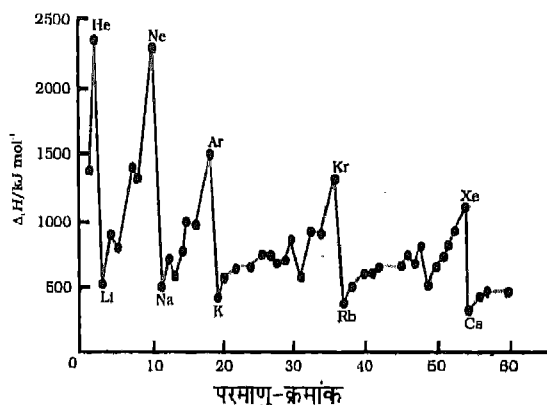
एंथैल्पी' कही जाती है। तलस्थ अवस्था (Ground State) में विलगित गैसीय परमाणु (Isolated Gaseous Atom) से बाह्यतम इलेक्ट्रॉन को बाहर निकालने में जो ऊर्जा लगती है, उसे 'तत्त्व की आयनन एंथैल्पी' कहते हैं। दूसरे शब्दों में– तत्त्व (X) की प्रथम आयनन एंथैल्पी का मान रासायनिक प्रक्रम 3.1 में एंथैल्पी परिवर्तन $\Delta_i H$ के बराबर होगा।

$$X(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-} \quad (3.1)$$

आयनन एंथैल्पी को सामान्यतया किलो जूल प्रतिमोल (*kJ mol*$^{-1}$) इकाई में व्यक्त किया जाता है। सर्वाधिक शिथिलता से बंधे दूसरे इलेक्ट्रॉन को पृथक् करने के लिए दी गई ऊर्जा को 'द्वितीय आयनन एंथैल्पी' कहते हैं। इस एंथैल्पी का मान रासायनिक प्रक्रम (3.2) के संपन्न होने में प्रयुक्त ऊर्जा के बराबर होता है।

$$X^{+}(g) \rightarrow X^{2+}(g) + e^{-} \quad (3.2)$$

परमाणु से इलेक्ट्रॉन को पृथक् करने में हमेशा ऊर्जा की आवश्यकता होती है। अतः आयनन एंथैल्पी हमेशा धनात्मक होती है। तत्त्व के द्वितीय आयनन एंथैल्पी का मान उसके प्रथम आयनन एंथैल्पी से अधिक होता है, क्योंकि उदासीन परमाणु की तुलना में धनावेशित आयन से इलेक्ट्रॉन को पृथक् करना अधिक कठिन होता है। इसी प्रकार तृतीय आयनन एंथैल्पी का मान द्वितीय आयनन एंथैल्पी के मान से अधिक होगा। 'आयनन एंथैल्पी' पद को यदि विनिर्दिष्ट (Specified) नहीं किया गया है, तो इसे प्रथम आयनन एंथैल्पी समझना चाहिए।

परमाणु क्रमांक 60 तक वाले तत्त्वों की प्रथम आयनन एंथैल्पी का वक्र चित्र 3.5 में दर्शाया गया है। ग्राफ में आवर्तिता असाधारण है। इस चित्र से यह स्पष्ट है कि वक्र (curve) के उच्चिष्ठ (maxima) पर उत्कृष्ट गैसें हैं, जो पूर्ण इलेक्ट्रॉन कोश (closed electron shell) रखती हैं तथा इनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास बहुत ही स्थायी हैं। दूसरी ओर वक्र के निम्निष्ठ (Minima) पर क्षारीय धातुएँ स्थित हैं तथा इन धातुओं की आयनन एंथैल्पी का मान कम होता है। यही कारण है कि क्षारीय धातुएँ अति क्रियाशील होती हैं। इसके अतिरिक्त हम देखेंगे कि आवर्त में बाईं से दाईं तरफ बढ़ने पर तत्त्वों के प्रथम आयनन एंथैल्पी के मानों में सामान्यतया वृद्धि होती है तथा जब हम वर्ग में नीचे की ओर बढ़ते हैं, तब उनके मानों में कमी आती है। इस प्रकार की प्रवृत्ति द्वितीय आवर्त के तत्त्वों तथा प्रथम वर्ग के क्षारीय धातुओं में क्रमशः चित्र 3.6 (क) और 3.6 (ख) में स्पष्ट रूप से दिखती है। इसका कारण दो तथ्यों

चित्र. 3.5 1 से 60 परमाणु-क्रमांकों वाले तत्त्वों के प्रकम आयनन एंथैल्पी के मात्रों में परिवर्तन

पर आधारित है– (i) नाभिक तथा इलेक्ट्रॉनों के मध्य आकर्षण और (ii) इलेक्ट्रॉनों के मध्य प्रतिकर्षण।

तत्त्वों में क्रोडीय इलेक्ट्रॉनों (core elctrons) की स्थिति नाभिक तथा संयोजी इलेक्ट्रॉन के बीच आ जाने के फलस्वरूप संयोजी इलेक्ट्रॉन नाभिक से परिरक्षित (shielded) या आवरित (Screened) हो जाता है। इस प्रभाव को 'परिरक्षण-प्रभाव' (shielding Effect) या 'आवरण-प्रभाव' (Screening Effect) कहते हैं। आवरण-प्रभाव के कारण परमाणु के संयोजी इलेक्ट्रॉनों द्वारा अनुभव किया गया प्रभावी नाभिकीय आवेश (Effective Nuclear charge) नाभिक में उपस्थित वास्तविक नाभकीय आवेश (Actual Nuclear charge) से कम हो जाता है। उदाहरणार्थ– लीथियम का बाह्यतम 2s इलेक्ट्रॉन (संयोजी इलेक्ट्रॉन) उसके आंतरिक 1s क्रोड इलेक्ट्रॉनों द्वारा आवरण-प्रभाव का अनुभव करता है। फलस्वरूप लीथियम का संयोजी इलेक्ट्रॉन वास्तविक +3 धनावेश से कम प्रभाव का धनावेश अनुभव करेगा। आवरण-प्रभाव उस परिस्थिति में अत्यधिक प्रभावी होता है, जब आंतरिक कोश के कक्षक पूर्ण रूप से भरे होते हैं। इस प्रकार की स्थिति हम क्षारीय धातुओं में पाते हैं, जिसमें एकाकी ns^1 इलेक्ट्रॉन (n = बाह्यतम कोश) से पहले कोश में उत्कृष्ट गैस का इलेक्ट्रॉन-विन्यास होता है।

जब हम द्वितीय आवर्त में लीथियम से फ्लुओरीन की ओर बढ़ते हैं, तब क्रमशः इलेक्ट्रॉन एक ही मुख्य क्वांटम ऊर्जा-स्तर के कक्षकों में भरते हैं तथा नाभिक पर आंतरिक क्रोड इलेक्ट्रॉनों (Inner Core Electrons) द्वारा डाले गए आवरण-प्रभाव में इतनी वृद्धि नहीं होती कि नाभिक तथा इलेक्ट्रॉन के बीच बढ़ते हुए आकर्षण को पूरित (compen-

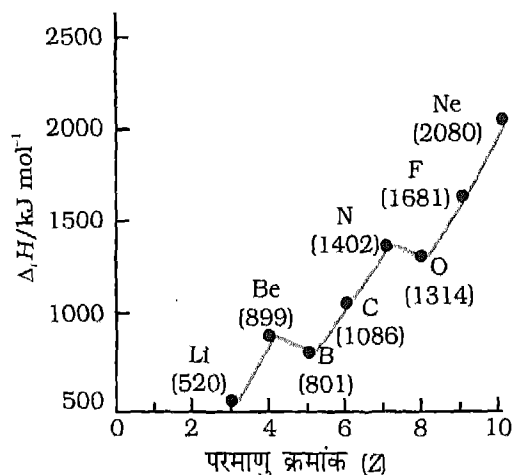
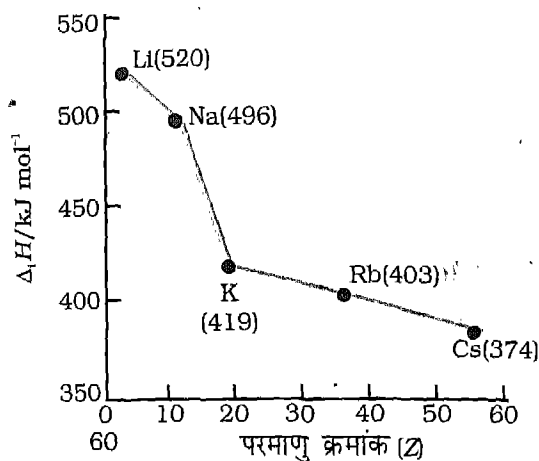



***Fig. 3.6 (क)** द्वितीय आवर्त के तत्त्वों के प्रथम आयनन एंथैल्पी मान, उन तत्त्वों के परमाणु-क्रमांक का फलन (ख) क्षारीय धातुओं के प्रथम आयनन एंथैल्पी मान उनके परमाणु का फलन*

sate) कर सके। ऐसी परिस्थिति में बढ़ते हुए नाभिकीय आवेश द्वारा बाह्यतम इलेक्ट्रॉन पर डाला गया आकर्षण-प्रभाव आवरण-प्रभाव की तुलना में अधिक हो जाता है। फलस्वरूप बाह्यतम इलेक्ट्रॉन अधिक दृढ़ता से बंध जाते हैं तथा आवर्त में आगे बढ़ने पर तत्त्वों के आयनन एंथैल्पी के मानों में वृद्धि होती जाती है। वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर बाह्यतम इलेक्ट्रॉन नाभिक से अधिक दूरी पर रहते हैं तथा आंतरिक इलेक्ट्रॉन के कारण नाभिक पर आवरण- प्रभाव अधिक होता है। ऐसी दशा में वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर नाभिकीय आवेश की तुलना में आवरण-प्रभाव अधिक महत्त्वपूर्ण हो जाता है। इस कारण बाह्यतम इलेक्ट्रॉन को निकालने के लिए कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है तथा वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर तत्त्वों के आयनन एंथैल्पी का मान घटता जाता है।

चित्र 3.6 (क) से स्पष्ट है कि बोरॉन (Z = 5) के प्रथम आयनन एंथैल्पी का मान बेरिलियम (Z = 4) के प्रथम आयनन एंथैल्पी के मान से कम है, जबकि बोरॉन का नाभिकीय आवेश अधिक है। जब हम एक ही मुख्य क्वांटम ऊर्जा-स्तर पर विचार करते हैं, तो s-इलेक्ट्रॉन p-इलेक्ट्रॉन की तुलना में नाभिक की ओर अधिक आकर्षित रहता है। बेरिलियम में बाह्यतम इलेक्ट्रॉन, जो अलग किया जाएगा, वह s-इलेक्ट्रॉन होगा, जबकि बोरॉन में बाह्यतम इलेक्ट्रॉन (जो अलग किया जाएगा, वह) p – इलेक्ट्रॉन होगा। उल्लेखनीय है कि नाभिक की ओर $2s$-इलेक्ट्रॉन का भेदन (penetration) $2p$- इलेक्ट्रॉन की तुलना में अधिक होता है। इस प्रकार बोरॉन का $2p$- इलेक्ट्रॉन बेरिलियम के $2s$-इलेक्ट्रॉन की तुलना में आंतरिक क्रोड़ इलेक्ट्रॉनों द्वारा अधिक परिरक्षित (Shielded) होता है। अत: बेरिलियम के $2s$- इलेक्ट्रॉन की तुलना में बोरॉन का $2p$- इलेक्ट्रॉन अधिक आसानी से पृथक् हो जाता है। अत: बेरिलियम की तुलना में बोरॉन के प्रथम आयनन एंथैल्पी का मान कम होगा। दूसरी अनियमितता हमें ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन के प्रथम आयनन एंथैल्पी के मानों में देखने को मिलती है। ऑक्सीजन के लिए प्रथम आयनन एंथैल्पी का मान नाइट्रोजन के प्रथम आयनन एंथैल्पी के मान से कम है। इसका कारण यह है कि नाइट्रोजन में तीनों बाह्यतम $2p$-इलेक्ट्रॉन विभिन्न p-कक्षकों में वितरित है (हुंड का नियम), जबकि ऑक्सीजन के चारों $2p$-इलेक्ट्रॉनों में से दो $2p$-इलेक्ट्रॉन एक ही $2p$-आर्बिटल में हैं। फलत: इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण बढ़ जाता है। फलस्वरूप नाइट्रोजन के तीनों $2p$-इलेक्ट्रॉनों में से एक इलेक्ट्रॉन को पृथक् करने की बजाय ऑक्सीजन के चारों $2p$-इलेक्ट्रॉनों में से चौथे इलेक्ट्रॉन को अलग करना आसान हो जाता है।

उदाहरण 3.6

तीसरे आवर्त के तत्त्वों Na, Mg और Si की प्रथम आयनन एंथैल्पी $\Delta_i H$ का मान क्रमश: 496, 737 और 786 k J mol^{-1} है। पूर्वानुमान कीजिए कि ऐलुमीनियम का प्रथम $\Delta_i H$ मान 575 या 760 kJ mol^{-1} में से किसके अधिक पास होगा, इसका उचित कारण बताइए।

हल

यह 575 $kJ\,mol^{-1}$ के अधिक पास होगा। ऐलुमीनियम का मान मैग्नीशियम के मान से कम होना चाहिए, क्योंकि नाभिक से 3*p* – इलेक्ट्रॉन 3*s* – इलेक्ट्रॉनों के द्वारा परिरक्षित होते हैं।

(घ) इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी

जब कोई उदासीन गैसीय परमाणु (X) इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर ऋणायन (anion) में परिवर्तित होता है, तो इस प्रक्रम में हुए एंथैल्पी परिवर्तन को उस तत्त्व की 'इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी' ($\Delta_{eg}H$) कहते हैं। यह एंथैल्पी इस तथ्य की माप कही जा सकती है कि किस सरलता से परमाणु इलेक्ट्रॉन को ग्रहण करके ऋणायन बना लेता है। यह समीकरण 3.3 में दर्शाया गया है–

$$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g) \quad (3.3)$$

परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने का प्रक्रम ऊष्माक्षेपी (exothermic) अथवा ऊष्माशोषी (endothermic) होगा, यह तत्त्व के स्वभाव पर निर्भर करता है। बहुत-से तत्त्व जब इलेक्ट्रॉन ग्रहण करते हैं, तब ऊर्जा निर्मुक्त होती है। ऐसी अवस्था में इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी ऋणात्मक होगी। उदाहरणार्थ– 17वें वर्ग के तत्त्वों (हैलोजेन) की इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी का मान अत्यधिक ऋणात्मक होता है। इसका कारण यह है कि मात्र एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके वे स्थायी उत्कृष्ट गैस का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त कर लेते हैं। इसी तरह उत्कृष्ट गैसों की इलेक्ट्रॉन लब्धि ऐंथैल्पी का मान अत्यधिक धनात्मक होता है, क्योंकि इलेक्ट्रॉन को वर्तमान क्वांटम स्तर से अगले क्वांटम स्तर में प्रवेश करना पड़ता है जो बहुत ही अस्थायी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा। उल्लेखनीय है कि उत्कृष्ट गैसों के पहले जो तत्त्व आवर्त सारणी में दाईं तरफ ऊपर की ओर स्थित हैं, उनके लिए इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी का मान अत्यधिक ऋणात्मक होता है।

आयनन एंथैल्पी की तुलना में इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी के परिवर्तन का क्रम कम नियमित है। सामान्य नियम के अनुसार आवर्त सारणी के आवर्त में जब हम दाईं तरफ बढ़ते हैं, तब बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी अधिक ऋणात्मक होती है। आवर्त सारणी में बाईं से दाईं ओर जाने पर प्रभावी नाभिकीय आवेश में वृद्धि होती है। फलस्वरूप छोटे परमाणु में इलेक्ट्रॉन का जोड़ना सरल होता है, क्योंकि प्रवेश कराया गया इलेक्ट्रॉन धनावेशित नाभिक के सन्निकट होगा। वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी का मान कम ऋणात्मक होता जाता है, क्योंकि परमाणु आकार बढ़ता है तथा प्रवेश कराया गया इलेक्ट्रॉन नाभिक से दूर होगा। इसी प्रकार की प्रवृत्ति सामान्यतया आवर्त सारणी में देखने को मिलती है। (सारणी 3.7) यहाँ पर इस तथ्य का उल्लेख करना महत्त्वपूर्ण है कि ऑक्सीजन तथा फ्लुओरीन के लिए इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी का मान क्रमशः उन्हीं के वर्गों में आगे वाले तत्त्वों से कम है। इसका स्पष्टीकरण इस प्रकार है– जब ऑक्सीजन तथा फ्लुओरीन परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन प्रवेश करते हैं, तब ग्रहण किया गया इलेक्ट्रॉन निम्न क्वांटम संख्या वाले ऊर्जा स्तर ($n = 2$) में प्रवेश करता है। इस प्रकार इसी क्वांटम ऊर्जा स्तर में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों द्वारा अधिक प्रतिकर्षण होता है। क्वांटम स्तर n = 3 (S या Cl) में प्रवेश कराया गया

सारणी 3.7 मुख्य वर्ग के कुछ तत्त्वों के इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी* ($kJ\,mol^{-1}$)

वर्ग 1	$\Delta_{eg}H$	वर्ग 16	$\Delta_{eg}H$	वर्ग 17	$\Delta_{eg}H$	वर्ग 0	$\Delta_{eg}H$
H	– 73					**He**	+ 48
Li	– 60	**O**	– 141	**F**	– 328	**Ne**	+ 116
Na	– 53	**S**	– 200	**Cl**	– 349	**Ar**	+ 96
K	– 48	**Se**	– 195	**Br**	– 325	**Kr**	+ 96
Rb	– 47	**Te**	– 190	**I**	– 295	**Xe**	+ 77
Cs	– 46	**Po**	– 174	**At**	– 270	**Rn**	+ 68

** बहुत सी पुस्तकों में रासायनिक प्रक्रम 3.3 में दर्शाए गए एंथैल्पी परिवर्तन के ऋणात्मक मान को इलेक्ट्रॉन-बंधुता (Electron Affinity) (A_e) के रूप में परिभाषित किया गया है। परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने पर जब ऊर्जा निर्मुक्त होती है, तब इलेक्ट्रॉन बंधुता को धनात्मक दर्शाया जाता है, जो ऊष्मागतिक की परिपाटी के विपरीत है। यदि किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन देने के लिए बाहर से ऊर्जा देनी पड़ती है, तब इलेक्ट्रॉन बंधुता को ऋणात्मक दर्शाया जाता है। इलेक्ट्रॉन-बंधुता को परम शून्य पर परिभाषित किया जाता है।*

इलेक्ट्रॉन, दिक्स्थान (space) में अधिक स्थान घेरता है। इस प्रकार इलेक्ट्रॉन-इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण बहुत कम हो जाता है।

उदाहरण 3.7

P,S,Cl तथा F में से किसकी अधिकतम ऋणात्मक इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी तथा किसकी न्यूनतम इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी होगी? व्याख्या कीजिए।

हल

आवर्त में बाईं से दाईं ओर बढ़ने पर इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी अधिक ऋणात्मक तथा वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर कम ऋणात्मक होती है। $3p$-कक्षक (जो बड़ा है) उसमें इलेक्ट्रॉन प्रवेश कराने की तुलना में जब $2p$-कक्षक में इलेक्ट्रॉन प्रवेश कराया जाता है, तब इलेक्ट्रॉन-इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण अधिक होता है। अत: सर्वाधिक ऋणात्मक इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी क्लोरीन की होगी तथा सबसे कम इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी फॉस्फोरस की होगी।

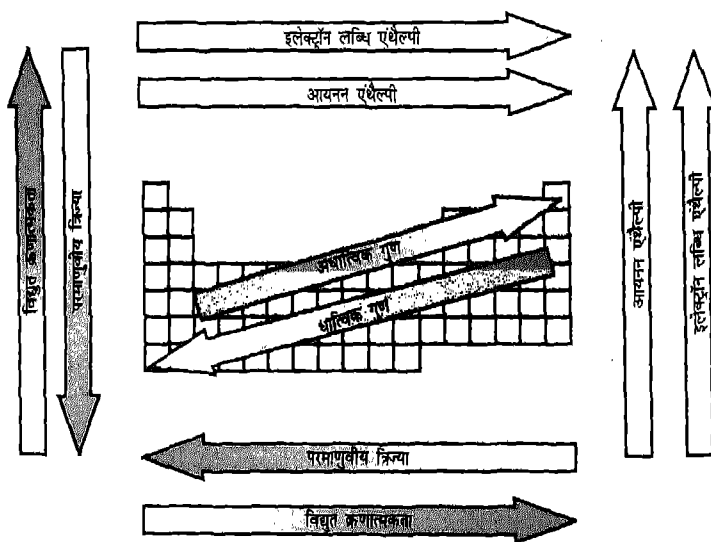
(च) विद्युत् ऋणात्मकता

परमाणु के रासायनिक यौगिक में सहसंयोजक आबंध के इलेक्ट्रॉन युग्म को अपनी ओर आकर्षित करने की योग्यता का गुणात्मक माप विद्युत् ऋणात्मकता है। आयनन एंथैल्पी और इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी को मापा जा सकता है, किंतु विद्युत् ऋणात्मकता मापने योग्य नहीं है। फिर भी तत्त्वों की विद्युत् ऋणात्मकता के लिए कई संख्या-सूचक पैमाने (जैसे– पॉलिंग पैमाना, मुलिकन ज़फे पैमाना, अलर्ड राचो पैमाना आदि) का विकास हुआ है। पॉलिंग पैमाना सबसे ज्यादा उपयोग में आता है। अमेरिकी वैज्ञानिक लीनियस पॉलिंग ने सन् 1922 में फ्लुओरीन की विद्युत् ऋणात्मकता को 4.0 आँका। इस तत्त्व की इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करने की क्षमता सबसे अधिक है। कुछ तत्त्वों की विद्युत् ऋणात्मकता के मान सारणी 3.8 (अ) में दिएगए हैं।

इलेक्ट्रॉन ऋणात्मकता किसी दिए गए तत्त्व के लिए स्थिर नहीं है: इसका मान इस बात पर निर्भर करता है कि यह तत्त्व किस दूसरे तत्त्व से जुड़ा है। हालाँकि यह मापने योग्य राशि नहीं है, फिर भी दो परमाणु आपस में किस प्रकार के बल से जुड़े हैं, इसकी प्रागुक्ति करने का आधार देती है, जिसके बारे में आप आगे जानेंगे।

साधारणतया विद्युत्-ऋणात्मकता आवर्त सारणी में आवर्त में बाईं से दाईं तरफ (Li से F) जाने पर बढ़ती है तथा वर्ग में नीचे (F से At) जाने पर कम होती है। यह प्रवृत्ति कैसे समझाई जाए? क्या विद्युत्-ऋणात्मकता को परमाणु त्रिज्या से संबंधित माना जा सकता है, जो आवर्त में बाईं से दाईं ओर जाने पर घटती है तथा वर्ग में नीचे जाने पर बढ़ती है। आवर्त में परमाणु त्रिज्या के कम होने से संयोजी इलेक्ट्रॉनों और नाभिक में आकर्षण बढ़ता है तथा विद्युत्-ऋणात्मकता बढ़ती है। इसी आधार पर जब हम वर्ग में नीचे जाते हैं, तो जैसे-जैसे परमाणु त्रिज्या बढ़ती है, वैसे-वैसे विद्युत्-ऋणात्मकता कम होती जाती है। यह प्रवृत्ति आयनन एंथैल्पी के समान है।

अब आप विद्युत् ऋणात्मकता एवं परमाणु त्रिज्या का संबंध जान गए होंगे। क्या अब आप विद्युत् ऋणात्मकता और अधातुओं के बीच संबंध की कल्पना कर सकते हैं?

अधातु तत्त्वों में इलेक्ट्रॉन लब्धि की प्रबल प्रवृत्ति होती है। इसीलिए विद्युत्-ऋणात्मकता का सीधा संबंध अधातु तत्त्वों के गुणधर्मों से है। इस प्रकार आवर्त में तत्त्वों की विद्युत् ऋणात्मकता बढ़ने के साथ ही अधातु गुणधर्मों में वृद्धि होती है (या धातु गुणधर्मों में कमी होती है)। इसी प्रकार वर्गों में नीचे जाने पर तत्त्वों की विद्युत्-ऋणात्मकता कम होने से अधातु

चित्र 3.7 आवर्त सारणी में तत्त्वों की आवर्त प्रवृत्ति

सारणी 3.8 (क) विद्युत्-ऋणात्मकता का मान (पॉलिंग पैमाना)

परमाणु (आवर्त II)	Li	Be	B	C	N	O	F
विद्युत्-ऋणात्मकता	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
परमाणु (आवर्त III)	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
विद्युत्-ऋणात्मकता	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0

सारणी 3.8 (ख) विद्युत्-ऋणात्मकता का मान (पॉलिंग पैमाना)

परमाणु (वर्ग I)	विद्युत्-ऋणात्मकता का मान	परमाणु (वर्ग 17)	विद्युत्-ऋणात्मकता का मान
Li	1.0	F	4.0
Na	0.9	Cl	3.0
K	0.8	Br	2.8
Rb	0.8	I	2.5
Cs	0.7	At	2.2

गुणधर्मों में कमी आती है (या धातु गुणधर्मों में वृद्धि होती है)।

इन सभी आवर्त प्रवृत्तियों को संक्षेप में चित्र 3.7 में दर्शाया है।

3.7.2 रासायनिक गुणधर्मों में आवर्त प्रवृत्ति

तत्त्वों के रासायनिक गुणधर्मों में बहुत सारी प्रवृत्तियाँ (जैसे– विकर्ण संबंध (diagonal relationship), अक्रिय युग्म प्रभाव (Inert pair effect), लैंथेनॉयड संकुचन प्रभाव (effect of lanthanoid contraction) इत्यादि पर चर्चा हम आगामी एककों में करेंगे। इस भाग में तत्त्वों की संयोजकता में आवर्तिता एवं दूसरे आवर्त में (Li से F तक) असामान्य गुणधर्मों का अध्ययन हम करेंगे।

(क) संयोजकता में आवर्तिता या ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

संयोजकता तत्त्वों का महत्त्वपूर्ण गुणधर्म है। इसे तत्त्व के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर समझा जा सकता है। निरूपक तत्त्वों (Representative Elements) की संयोजकता सामान्यतया (हालाँकि आवश्यक नहीं है) उस तत्त्व के बाह्यतम कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बराबर होती है या आठ की संख्या में से बाह्यतम इलेक्ट्रॉनों की संख्या घटाने पर जो संख्या प्राप्त होती है, वही उस तत्त्व की संयोजकता कहलाती है। संयोजकता के स्थान पर अब ऑक्सीकरण अवस्था पद का प्रयोग होता है। ऐसे दो यौगिकों पर विचार करते हैं, जिनमें ऑक्सीजन है OF_2 और Na_2O। इन यौगिकों में तीन तत्त्व शामिल हैं, जिनकी विद्युत्-ऋणात्मकता का क्रम F>O>Na है। फ्लुओरीन का बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $2s^2 2p^5$ है। इसका प्रत्येक परमाणु OF_2 अणु में ऑक्सीजन के एक इलेक्ट्रॉन के साथ संयोजन करता है, फ्लुओरीन की ऑक्सीकरण अवस्था -1 है, क्योंकि इस अणु में दो फ्लुओरीन परमाणु है ऑक्सीजन का बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $2s^2\ 2p^4$ है। यह फ्लुओरीन परमाणु साथ दो इलेक्ट्रॉनों का संयोजन करता है। इसीलिए इसकी ऑक्सीकरण अवस्था +2 है। Na_2O अणु में ऑक्सीजन परमाणु अधिक विद्युत् ऋणात्मक होने के कारण इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है तथा प्रत्येक सोडियम परमाणु एक इलेक्ट्रॉन देता है। अतः ऑक्सीजन ऑक्सीकरण अवस्था –2 को दर्शाता है। दूसरी ओर सोडियम (जिसका बाह्य इलेक्ट्रॉन विन्यास $3s^1$ है) एक इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन को देता है और इस प्रकार इसकी ऑक्सीकरण अवस्था +1 है। इलेक्ट्रॉन ऋणात्मकता का ध्यान रखते हुए एक विशेष यौगिक में तत्त्व के किसी परमाणु द्वारा अन्य परमाणु के आवेश की संख्या ग्रहण करने को उसकी 'ऑक्सीकरण अवस्था' कहते हैं।

हाइड्राइड तथा ऑक्साइड में तत्त्वों की संयोजकता की आवर्त प्रवृत्ति (Periodic Trend) को सारणी 3.9 में दर्शाया गया है। तत्त्वों के रासायनिक व्यवहार में इस तरह की आवर्त प्रकृतियों को इस पुस्तक में अन्यत्र भी चर्चा की गई है। बहुत

समूह	1	2	13	14	15	16	17	18
संयांजी इलेक्ट्रॉन की संख्या	1	2	3	4	5	6	7	8
संयोजकता	1	2	3	4	3,5	2,6	1,7	0,8

से तत्त्व ऐसे भी हैं, जो परिवर्ती संयोजकता (Variable Valency) प्रदर्शित करते हैं। परिवर्ती संयोजकता संक्रमण तत्त्वों एवं ऐक्टीनॉयड तत्त्वों का एक विशेष अभिलक्षण है। इसका अध्ययन हम बाद में करेंगे।

उदाहरण 3.8

आवर्त सारणी का उपयोग करते हुए, निम्नलिखित युग्मों वाले तत्त्वों के संयोग से बने यौगिकों के अणु-सूत्र की प्रागुक्ति (prediction) कीजिए– (क) सिलिकॉन एवं ब्रोमीन और (ख) ऐलुमिनियम तथा सल्फर

हल

(क) सिलिकॉन आवर्त सारणी के 14वें वर्ग का तत्त्व है, जिसकी संयोजकता 4 है। ब्रोमीन, जो 17वें वर्ग (हैलोजन परिवार) का सदस्य है, की संयोजकता 1 है। अत: यौगिक का अणुसूत्र $SiBr_4$ होगा।

(ख) आवर्त सारणी में 13वें वर्ग का तत्त्व ऐलुमिनियम है, जिसकी संयोजकता 3 है। सल्फर 16वें वर्ग का तत्त्व है, जिसकी संयोजकता 2 है। अत: ऐलुमिनियम तथा सल्फर से बने यौगिक का अणु सूत्र Al_2S_3 होगा।

(ग) द्वितीय आवर्त के तत्त्वों के गुणधर्मों में असंगतता

प्रत्येक वर्ग के प्रथम तत्त्व वर्ग 1 (लीथियम), वर्ग 2 (बेरिलियम) और वर्ग 13-17 (बोरॉन से फ्लुओरीन) अपने वर्ग के अन्य सदस्यों से अनेक पहलुओं में भिन्न हैं। उदाहरणार्थ– लीथियम अन्य क्षारीय धातुओं से तथा बेरिलियम अन्य क्षारीय मृदा धातुओं से भिन्न यौगिक बनाते हैं, जिनमें निश्चित तौर पर सहसंयोजक बंध होते हैं, जबकि अन्य सदस्य प्रधानतया आयनिक यौगिक बनाते हैं। वास्तव में लीथियम तथा बेरिलियम क्रमश: अगले वर्गों के द्वितीय तत्त्व (जैसे– मैगनीशियम और ऐलुमिनियम) से अधिक मिलते है। आवर्त गुणधर्मों में इस तरह की तुल्यता को 'विकर्ण संबंध' (Diagonal Relationship) कहते हैं।

s- और *p*-ब्लॉक के तत्त्वों के समूह में अन्य सदस्यों की तुलना में प्रथम तत्त्व के भिन्न रासायनिक व्यवहार के क्या कारण हो सकते हैं? इनका असामान्य व्यवहार इन कारणों से होता है– तत्त्वों का छोटा आकार, अधिक आवेश/त्रिज्या अनुपात तथा अधिक विद्युत्-ऋणात्मकता वर्गों के प्रथम सदस्य में सिर्फ चार संयोजक कक्षक (2*s* और 2*p*) बंध बनाने के लिए प्राप्य होते हैं, जबकि वर्गों के द्वितीय सदस्य हेतु 9 संयोजक कक्षक होते हैं (3*s*, 3*p*, 3*d*)। फलस्वरूप हर वर्ग के प्रथम सदस्य के लिए अधिकतम सहसंयोजकता चार है। उदाहरणार्थ– बोरान केवल $[BF_4]^-$ बना सकता है, जबकि वर्ग के अन्य सदस्य अपने संयोजक कोश का विस्तार इलेक्ट्रॉनों के चार से अधिक जोड़ों को स्थान देने के लिए कर सकते हैं। उदाहरणार्थ– ऐलुमिनियम $[AlF_6]^{3-}$ बनाता है। इतना ही नहीं, *p*- ब्लॉक

सारणी 3.9 यौगिकों के सूत्रों द्वारा दर्शाए गए तत्त्वों की संयोजकता में आवर्त-प्रवृत्ति

समूह	1	2	13	14	15	16	17
हाइड्राइड का सूत्र	LiH NaH KH	CaH_2	B_2H_6 AlH_3	CH_4 SiH_4 GeH_4 SnH_4	NH_3 PH_3 AsH_3 SbH_3	H_2O H_2S H_2Se H_2Te	HF HCl HBr HI
ऑक्साइड का सूत्र	Li_2O Na_2O K_2O	MgO CaO SrO BaO	B_2O_3 Al_2O_3 Ga_2O_3 In_2O_3	CO_2 SiO_2 GeO_2 SnO_2 PbO_2	N_2O_3, N_2O_5 P_4O_6, P_4O_{10} As_2O_3, As_2O_5 Sb_2O_3, Sb_2O_5 Bi_2O_3 –	SO_3 SeO_3 TeO_3 –	– Cl_2O_7 – –

गुण	तत्त्व		
धातुओं की त्रिज्या M/ pm	**Li**	**Be**	**B**
	152	111	88
	Na	**Mg**	**Al**
	186	160	143
आयनिक त्रिज्या M^{n+} / pm	**Li**	**Be**	
	76	31	
	Na	**Mg**	
	102	72	

के तत्त्वों में समूहों के प्रथम सदस्य स्वयं से एवम् द्वितीय आवर्त के अन्य सदस्यों से $p_\pi - p_\pi$ बंध बनाने की प्रबल योग्यता रखते हैं (जैसे–C = C, C ≡ C, N = N, N ≡ N, C = N, C ≡ N), जबकि वर्गों के उत्तरवर्ती सदस्य ऐसा नहीं कर पाते हैं।

उदाहरण 3.9

क्या ऐलुमिनियम के यौगिक $Al[Cl(H_2O)_5]^{2+}$ में ऐलुमिनियम की ऑक्सीकरण अवस्था (oxidation state) और सहसंयोजकता समान है?

हल

ऐलुमिनियम की ऑक्सीकरण अवस्था +3 और सहसंयोजकता 6 है।

3.7.3 रासायनिक अभिक्रियाशीलता तथा आवर्तिता

हमने कुछ मौलिक गुणों (जैसे–परमाणु एवम् आयनन त्रिज्या, आयनन एंथैल्पी, इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी और संयोजकता) में आवर्त प्रवृत्ति का अध्ययन किया। अब तक हम यह जान गए हैं कि आवर्तिता इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से संबंधित है। भौतिक एवम रासायनिक गुणधर्म तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास की अभिव्यक्ति है। तत्त्वों के इन मौलिक गुणों और रासायनिक गुणों में संबंध खोजने की कोशिश अब हम करेंगे।

हम जानते हैं कि आवर्त में बाईं से दाईं ओर जाने पर परमाणु एवं आयनिक त्रिज्या घटती है। फलस्वरूप आवर्त में आयनन एंथैल्पी साधारणतया बढ़ती है (कुछ अपवादों को छोड़कर, जिसका विवरण भाग 3.7.1–क में दिया है) तथा इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी और अधिक ऋणात्मक हो जाती है। आवर्त में सबसे बाईं ओर स्थित तत्त्व की आयनन एंथैल्पी सबसे कम है और सबसे दाईं ओर के तत्त्व की इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी सबसे अधिक ऋणात्मक है। (**नोट– उत्कृष्ट गैसों में पूर्णतः भरे कोश होते हैं। उनकी इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी का मान धनात्मक होता है**)। आवर्त सारणी में दोनों छोरों पर सबसे अधिक और मध्य में सबसे कम रासायनिक क्रियाशीलता होती है। इस प्रकार सबसे बाईं ओर अधिकतम रासायनिक क्रियाशीलता (क्षारीय धातुओं में) इलेक्ट्रॉन खोकर धनायन बनाकर प्रदर्शित होती है और सबसे दाईं ओर (हैलोजेन परिवार) इलेक्ट्रॉन प्राप्त कर ऋणायन बनाकर प्रदर्शित होती है। इस गुण का संबंध तत्त्वों के अपचयन तथा उपचयन व्यवहार से करेंगे, जिसे आप बाद में पढ़ेंगे। तत्त्वों की धात्विक तथा अधात्विक विशेषता का इससे सीधा संबंध है। आवर्त में बाईं ओर से दाईं ओर जाने पर धात्विक गुण में कमी और अधात्विक गुण में बढ़ोतरी होती है। तत्त्वों की रासायनिक क्रियाशीलता उनकी ऑक्सीजन और हैलोजेन से क्रिया कराकर प्रदर्शित की जा सकती है। यहाँ ऑक्सीजन से तत्त्वों की अभिक्रिया पर हम विचार करेंगे। आवर्त के दोनों किनारों के तत्त्व ऑक्सीजन से सरलतापूर्वक संयोग करके ऑक्साइड बनाते हैं। सबसे बाईं ओर के तत्त्वों के साधारण ऑक्साइड सबसे अधिक क्षारीय होते हैं (उदाहरणार्थ– Na_2O) और जो सबसे दाईं ओर हैं, उनके ऑक्साइड सबसे अम्लीयः (उदाहरणार्थ– Cl_2O_7) तथा मध्य के तत्त्वों के ऑक्साइड उभयधर्मी (उदाहरणार्थ– Al_2O_3, As_2O_3) या उदासीन (उदाहरणार्थ– CO, NO, N_2O) होते हैं। उभयधर्मी (amphoteric) ऑक्साइड क्षारों के साथ अम्लीय और अम्लों के साथ क्षारीय व्यवहार करते हैं, जबकि उदासीन ऑक्साइड में अम्ल या क्षार का गुण नहीं होता है।

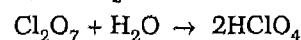
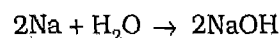
उदाहरण 3.10

जल से रासायनिक अभिक्रिया द्वारा दर्शाएँ कि Na_2O एक क्षारीय एवं Cl_2O_7 एक अम्लीय ऑक्साइड है।

हल

Na_2O जल से अभिक्रिया करके प्रबल क्षार बनाता है, जबकि Cl_2O_7 प्रबल अम्ल बनाता है।

$2Na + H_2O \rightarrow 2NaOH$

$Cl_2O_7 + H_2O \rightarrow 2HClO_4$

क्षारीयता या अम्लीयता का गुणात्मक परीक्षण आप लिटमस पत्र से कर सकते हैं।

निरूपक तत्त्वों की तुलना में संक्रमण धातुओं ($3d$ श्रेणी) का आवर्त में परमाणु त्रिज्या का परिवर्तन बहुत कम है। परमाणु त्रिज्या में परिवर्तन आंतरिक संक्रमण धातुओं ($4f$ श्रेणी) के लिए और भी कम है। आयनन एंथैल्पी s- और p- ब्लॉक के तत्त्वों के मध्य है। परिणामस्वरूप ये तत्त्व वर्ग 1 और 2 की धातुओं की तुलना में कम विद्युत्धनीय हैं।

मुख्य वर्ग के तत्त्वों में उनके परमाणु-क्रमांक बढ़ने से सामान्यतया परमाणु तथा आयनन त्रिज्या बढ़ती है। फलतः धीरे-धारे आयनन एंथैल्पी घटती है और इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी में नियमित कमी (कुछ अपवाद तीसरे आवर्त के तत्त्वों में हैं, जिन्हें भाग 3.7.1–घ में दर्शाया गया है।) होती है। इस प्रकार वर्ग में नीचे जाने पर धात्विक गुण बढ़ता है और अधात्विक गुण घटता है। इस प्रवृत्ति को उनके उपचयन तथा अपचयन के गुण से जोड़ा जा सकता है, जिसे आप बाद में पढ़ेंगे। संक्रमण तत्त्वों की प्रवृत्ति इसके विपरीत है। इसे हम परमाणु आकार और आयनन एंथैल्पी से समझ सकते हैं।

सारांश

इस एकक में आपने आवर्त नियम और आवर्त सारणी के विकास का अध्ययन किया है। मेंडलीव आवर्त सारणी परमाणु द्रव्यमान पर आधारित थी। आधुनिक आवर्त सारणी में तत्त्वों की व्यवस्था उनके बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के क्रम में सात क्षैतिज पंक्तियों (आवर्त) और 18 ऊर्ध्वाधर स्तंभों (वर्ग या परिवार) में की है। आवर्त में परमाणु क्रमांक क्रमशः बढ़ता है, जबकि वर्ग में वह एक पैटर्न से बढ़ता है। एक वर्ग के तत्त्वों में समान संयोजी कोश (Valence Shell) इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होता है। इसीलिए ये समान रासायनिक गुणधर्मों को दर्शाते हैं। एक ही आवर्त के तत्त्वों में बाईं से दाईं ओर जाने पर इलेक्ट्रॉनों की संख्या में वृद्धि होती है। अतः इनकी संयोजकता (Valencies) भिन्न होती है। आवर्त सारणी में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर चार प्रकार के तत्त्वों की पहचान की गई है। ये तत्त्व हैं– s- ब्लॉक तत्त्व, p- ब्लॉक तत्त्व, d- ब्लॉक तत्त्व तथा f- ब्लॉक तत्त्व। 1s कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन होने के कारण आर्वत सारणी में हाइड्रोजन का स्थान अद्वितीय है। ज्ञात तत्त्वों में 78 प्रतिशत से अधिक संख्या धातुओं की है। अधातुओं की संख्या 20 प्रतिशत से कम है, जो आवर्त सारणी में दाईं ओर शीर्ष पर स्थित हैं। ऐसे तत्त्व, जो धातुओं और अधातुओं के सीमावर्ती हैं, अर्ध-धातुएँ (Semi metals) या उप-धातुएँ (Metaloids) कहलाते हैं (जैसे– Si, Ge, As)। वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर तत्त्वों के धात्विक गुणों में वृद्धि होती है। बाईं से दाईं ओर जाने पर आवर्त में धात्विक गुण में कमी आती है। तत्त्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुण उनके परमाणु क्रमांक के साथ आवर्तित होते हैं।

तत्त्वों के परमाणु आकार, आयनन एंथैल्पी, इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी, विद्युत् ऋणात्मकता तथा संयोजकता में आवर्तिता की प्रवृत्ति पाई जाती है। परमाणु त्रिज्या आवर्त में बाईं ओर से दाईं ओर जाने पर घटती है और वर्ग में परमाणु-क्रमांक बढ़ने पर बढ़ती है। आयनन एंथैल्पी प्रायः आवर्त में परमाणु-क्रमांक बढ़ने पर बढ़ती है तथा वर्ग में नीचे जाने पर घटती है। विद्युत् ऋणात्मकता की भी यही प्रवृत्ति होती है। इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी साधारणतया आवर्त में दाईं ओर चलने पर और अधिक ऋणात्मक तथा वर्ग में नीचे जाने पर कम ऋणात्मक होती है। संयोजकता में भी आवर्तिता पाई जाती है। उदाहरण के तौर पर– निरूपक तत्त्वों में संयोजकता या तो बाह्यतम कक्षकों में इलेक्ट्रॉन की संख्या के बराबर अथवा आठ में से इन इलेक्ट्रॉनों की संख्या घटाकर ज्ञात की जाती है। रासायनिक क्रियाशीलता आवर्त के दोनों किनारों पर सबसे अधिक और मध्य में सबसे कम होती है। आवर्त में सबसे दाईं ओर रासायनिक अभिक्रियाशीलता इलेक्ट्रॉन को त्यागने की सुगमता (या कम आयनन एंथैल्पी) के कारण होती है। अधिक क्रियाशील तत्त्व प्रकृति में स्वतंत्र अवस्था में नहीं मिलते। वे प्रायः यौगिकों के रूप में मिलते हैं। किसी आवर्त में बाईं ओर के तत्त्व क्षारीय ऑक्साइड बनाते हैं, जबकि दाईं ओर के तत्त्व अम्लीय ऑक्साइड बनाते हैं। जो तत्त्व मध्य में हैं, वे उभयधर्मी ऑक्साइड या उदासीन ऑक्साइड बनाते हैं।

अभ्यास

3.1 आवर्त सारणी में व्यवस्था का भौतिक आधार क्या है?

3.2 मेंडलीव ने किस महत्त्वपूर्ण गुणधर्म को अपनी आवर्त सारणी में तत्त्वों के वर्गीकरण का आधार बनाया? क्या वे उसपर दृढ़ रह पाए?

3.3 मेंडलीव के आवर्त नियम और आधुनिक आवर्त नियम में मौलिक अंतर क्या है?

3.4 क्वांटम संख्याओं के आधार पर यह सिद्ध कीजिए कि आवर्त सारणी के छठवें आवर्त में 32 तत्त्व होने चाहिए।

3.5 आवर्त और वर्ग के पदों में यह बताइए कि Z=14 कहाँ स्थित होगा?

3.6 उस तत्त्व का परमाणु क्रमांक लिखिए, जो आवर्त सारणी में तीसरे आवर्त और 17वें वर्ग में स्थित होता है।

3.7 कौन से तत्त्व का नाम निम्नलिखित द्वारा दिया गया है?

(i) लॉरेन्स बर्कले प्रयोगशाला द्वारा

(ii) सी बोर्ग समूह द्वारा

3.8 एक ही वर्ग में उपस्थित तत्त्वों के भौतिक और रासायनिक गुणधर्म समान क्यों होते हैं?

3.9 'परमाणु त्रिज्या' और 'आयनिक त्रिज्या' से आप क्या समझते हैं?

3.10 किसी वर्ग या आवर्त में परमाणु त्रिज्या किस प्रकार परिवर्तित होती है? इस परिवर्तन की व्याख्या आप किस प्रकार करेंगे?

3.11 समइलेक्ट्रॉनिक स्पीशीज़ से आप क्या समझते हैं? एक ऐसी स्पीशीज़ का नाम लिखिए, जो निम्नलिखित परमाणुओं या आयनों के साथ समइलेक्ट्रॉनिक होगी–

(i) F^- (ii) Ar (iii) Mg^{2+} (iv) Rb^+

3.12 निम्नलिखित स्पीशीज़ पर विचार कीजिए–

N^{3-}, O^{2-}, F^-, Na^+, Mg^{2+} & Al^{3+}

(क) इनमें क्या समानता है?

(ख) इन्हें आयनिक त्रिज्या के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

3.13 धनायन अपने जनक परमाणुओं से छोटे क्यों होते हैं और ऋणायनों की त्रिज्या उनके जनक परमाणुओं की त्रिज्या से अधिक क्यों होती है? व्याख्या कीजिए।

3.14 आयनन एंथैल्पी और इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी को परिभाषित करने में विलगित गैसीय परमाणु तथा 'आद्य अवस्था' पदों की सार्थकता क्या है?

3.15 हाइड्रोजन परमाणु में आद्य अवस्था में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा -2.18×10^{-18}J है। परमाणविक हाइड्रोजन की आयनन एंथैल्पी J mol^{-1} के पदों में परिकलित कीजिए।

[संकेत – उत्तर प्राप्त करने के लिए मोल संकल्पना का उपयोग कीजिए।]

3.16 द्वितीय आवर्त के तत्त्वों में वास्तविक आयनन एंथैल्पी का क्रम इस प्रकार है–Li< B<Be<C<O<N<F<Ne।

व्याख्या कीजिए कि (i) Be की $\Delta_i H$, B से अधिक क्यों है?

(i) O की $\Delta_i H, N$ और F से कम क्यों है?

3.17 आप इस तथ्य की व्याख्या किस प्रकार करेंगे कि सोडियम की प्रथम आयनन एंथैल्पी मैग्नीशियम की प्रथम आयनन एंथैल्पी से कम है, किंतु इसकी द्वितीय आयनन एंथैल्पी मैग्नीशियम की द्वितीय आयतन एंथैल्पी से अधिक है।

3.18 मुख्य समूह तत्त्वों में आयनन एंथैल्पी के किसी समूह में नीचे की ओर कम होने के कौन से कारक हैं?

3.19 वर्ग 13 के तत्त्वों की प्रथम आयनन एंथैल्पी के मान (KJ mol^{-1}) में इस प्रकार हैं–

B	Al	Ga	In	Tl
801	577	579	558	589

सामान्य से इस विचलन की प्रवृत्ति की व्याख्या आप किस प्रकार करेंगे?

3.20 तत्त्वों के निम्नलिखित युग्मों में किस तत्त्व की इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी अधिक ऋणात्मक होगी?

(i) O या F (ii) F या Cl

3.21 आप क्या सोचते हैं कि O की द्वितीय इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी प्रथम इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी के समान धनात्मक, अधिक ऋणात्मक या कम ऋणात्मक होगी? अपने उत्तर की पुष्टि कीजिए।

3.22 इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी और इलेक्ट्रॉन ऋणात्मकता में क्या मूल अंतर है?

3.23 सभी नाइट्रोजन यौगिकों में N की विद्युत् ऋणात्मकता पाऊलिंग पैमाने पर 3.0 है। आप इस कथन पर अपनी क्या प्रतिक्रिया देंगे?

3.24 उस सिद्धांत का वर्णन कीजिए, जो परमाणु की त्रिज्या से संबंधित होता है–

(i) जब वह इलेक्ट्रॉन प्राप्त करता है।

(ii) जब वह इलेक्ट्रॉन का त्याग करता है।

3.25 किसी तत्त्व के दो संस्थानिकों की प्रथम आयनन एंथैल्पी समान होगी या भिन्न? आप क्या मानते हैं? अपने उत्तर की पुष्टि कीजिए।

3.26 धातुओं और अधातुओं में मुख्य अंतर क्या है?

3.27 आवर्त सारणी का उपयोग करते हुए निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर दीजिए–

(क) उस तत्त्व का नाम बताइए, जिसके बाह्य उप-कोश में पाँच इलेक्ट्रॉन उपस्थित हों।

(ख) उस तत्त्व का नाम बताइए, जिसकी प्रवृत्ति दो इलेक्ट्रॉनों को त्यागने की हो।

(ग) उस तत्त्व का नाम बताइए, जिसकी प्रवृत्ति दो इलेक्ट्रॉनों को प्राप्त करने की हो।

(घ) उस वर्ग का नाम बताइए, जिसमें सामान्य ताप पर धातु, अधातु, द्रव और गैस उपस्थित हों।

3.28 प्रथम वर्ग के तत्त्वों के लिए अभिक्रियाशीलता का बढ़ता हुआ क्रम इस प्रकार है–

Li < Na < K < Rb < Cs; जबकि वर्ग 17 के तत्त्वों में क्रम

F>Cl>Br>I है। इसकी व्याख्या कीजिए।

3.29 s–, p–, d– और f– ब्लॉक के तत्त्वों का सामान्य बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए।

3.30 तत्त्व, जिसका बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न है, का स्थान आवर्त सारणी में बताइए–

(i) $ns^2 np^4$, जिसके लिए n=3 है।

(ii) $(n-1) d^2 ns^2$, जब n=4 है तथा

(iii) $(n-2)f^7 (n-1) d^1 ns^2$, जब n=6 है।

3.31 कुछ तत्त्वों की प्रथम $\Delta_i H_1$ और द्वितीय $\Delta_i H_2$ आयनन एंथैल्पी (kJ mol^{-1} में) और इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी ($\Delta_{eg}H$) (kJ mol^{-1} में) निम्नलिखित है–

तत्त्व	ΔH_1	ΔH_2	$\Delta_{eg}H$
I	520	7300	–60
II	419	3051	–48
III	1681	3374	–328
IV	1008	1846	–295
V	2372	5251	+48
VI	738	1451	–40

ऊपर दिए गए तत्त्वों में से कौन-सी

(क) सबसे कम अभिक्रियाशील धातु है?

(ख) सबसे अधिक अभिक्रियाशील धातु है?

(ग) सबसे अधिक अभिक्रियाशील अधातु है?

(घ) सबसे कम अभिक्रियाशील अधातु है?

(ङ) ऐसी धातु है, जो स्थायी द्विअंगी हैलाइड (binary halide), जिनका सूत्र MX_2 (X = हैलोजन) है, बनाता है।

(च) ऐसी धातु, जो मुख्यत: MX (X = हैलोजन) वाले स्थायी सहसंयोजी हैलाइड बनाती है।

3.32 तत्त्वों के निम्नलिखित युग्मों के संयोजन से बने स्थायी द्विअंगी यौगिकों के सूत्रों की प्रगुक्ति कीजिए–

(क) लीथियम और ऑक्सीजन (ख) मैगनीशियम और नाइट्रोजन

(ग) ऐलुमीनियम और आयोडीन (घ) सिलिकॉन और ऑक्सीजन

(ङ) फॉस्फोरस और फ्लुओरीन (च) 71वाँ तत्त्व और फ्लुओरीन

3.33 आधुनिक आवर्त सारणी में आवर्त निम्नलिखित में से किसको व्यक्त करता है?

(क) परमाणु संख्या

(ख) परमाणु द्रव्यमान

(ग) मुख्य क्वांटम संख्या

(घ) दिगंशी क्वांटम संख्या

3.34 आधुनिक आवर्त सारणी के लिए निम्नलिखित के संदर्भ में कौन सा कथन सही नहीं है?

(क) *p*–ब्लॉक में 6 स्तंभ हैं, क्योंकि *p*–कोश के सभी कक्षक भरने के लिए अधिकतम 6 इलेक्ट्रॉनों की आवश्यकता होती है।

(ख) *d*–ब्लॉक में 8 स्तंभ हैं, क्योंकि *d*–उप–कोश के कक्षक भरने के लिए अधिकतम 8 इलेक्ट्रॉनों की आवश्यकता होती है।

(ग) प्रत्येक ब्लॉक में स्तंभों की संख्या उस उपकोश में भरे जा सकनेवाले इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बराबर होती है।

(घ) तत्त्व के इलेक्ट्रॉन विन्यास को भरते समय अंतिम भरे जानेवाले इलेक्ट्रॉन का उप–कोश उसके द्विगंशी क्वांटम संख्या को प्रदर्शित करता है।

3.35 ऐसा कारक, जो संयोजकता इलेक्ट्रॉन को प्रभावित करता है, उस तत्त्व की रासायनिक प्रवृत्ति भी प्रभावित करता है। निम्नलिखित में से कौन सा कारक संयोजकता कोश को प्रभावित नहीं करता?

(क) संयोजक मुख्य क्वांटम संख्या (n)

(ख) नाभिकीय आवेश (Z)

(ग) नाभिकीय द्रव्यमान

(घ) क्रोड इलेक्ट्रॉनों की संख्या

3.36 सम इलेक्ट्रॉनिक स्पीशीज़ F^-, Ne और Na^+ का आकार इनमें से किससे प्रभावित होता है?

(क) नाभिकीय आवेश (Z)

(ख) मुख्य क्वांटम संख्या (N)

(ग) बाह्य कक्षकों में इलेक्ट्रॉन–इलेक्ट्रॉन अन्योन्य क्रिया

(घ) ऊपर दिए गए कारणों में से कोई भी नहीं, क्योंकि उनका आकार समान है।

3.37 आयनन एंथैल्पी के संदर्भ में निम्नलिखित में से कोई सा असत्य गलत है?

(क) प्रत्येक उत्तरोत्तर इलेक्ट्रॉन से आयनन एंथैल्पी बढ़ती है।

(ख) क्रोड उत्कृष्ट गैस के विन्यास से जब इलेक्ट्रॉन को निकाला जाता है, तब आयनन एंथैल्पी का मान अत्यधिक होता है।

(ग) आयनन एंथैल्पी के मान में अत्यधिक तीव्र वृद्धि संयोजकता इलेक्ट्रॉनों के विलोपन को व्यक्त करता है।

(घ) कम n मानवाले कक्षकों से अधिक n मानवाले कक्षकों की तुलना में इलेक्ट्रॉनों को आसानी से निकाला जा सकता है।

3.38 B, Al, Mg, K तत्त्वों के लिए धात्विक अभिलक्षण का सही क्रम इनमें कौन सा है?

(क) $B > Al > Mg > K$ (ख) $Al > Mg > B > K$

(ग) $Mg > Al > K > B$ (घ) $K > Mg > Al > B$

3.39 तत्त्वों B, C, N, F और Si के लिए अधातु अभिलक्षण का इनमें से सही क्रम कौन सा है?

(क) $B > C > Si > N > F$ (ख) $Si > C > B > N > F$

(ग) $F > N > C > B > Si$ (घ) $F > N > C > Si > B$

3.40 तत्त्वों F, Cl, O और N तथा ऑक्सीकरण गुणधर्मों के अधार पर उनकी रासायनिक अभिक्रियाशीलता का निम्नलिखित में से कौन सा तत्त्वों में है?

(क) $F > Cl > O > N$ (ख) $F > O > Cl > N$

(ग) $Cl > F > O > N$ (घ) $O > F > N > Cl$

रासायनिक आबंधन तथा आण्विक संरचना
CHEMICAL BONDING AND MOLECULAR STRUCTURE

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप -

- रासायनिक आबंधन की कॉसेल-लूइस अवधारणा को समझ सकेंगे;
- अष्टक नियम तथा इसकी सीमाओं की व्याख्या कर सकेंगे तथा साधारण अणुओं की लूइस संरचनाओं को लिख सकेंगे।
- विभिन्न प्रकार के आबंध बनने के कारण बता सकेंगे;
- वी. एस. ई. पी. आर सिद्धांत का विवरण दे सकेंगे तथा सरल अणुओं की ज्यामिति की प्रागुक्ति कर सकेंगे;
- सहसंयोजी आबंध के संयोजकता आबंध सिद्धांत की व्याख्या कर सकेंगे;
- सहसंयोजक आबंधों के दिशात्मक गुणों की प्रागुक्ति कर सकेंगे;
- विभिन्न प्रकार के इन संकरणों के बीच अंतर स्पष्ट कर सकेंगे, जिनमें s, p तथा d कक्षक सम्मिलित हों तथा अणुओं की आकृतियों का आरेखित कर सकेंगे;
- समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं के आण्विक कक्षक सिद्धांत की व्याख्या कर सकेंगे;
- हाइड्रोजन आबंध की संकल्पना की व्याख्या कर सकेंगे।

वैज्ञानिक निरंतर नए यौगिकों की खोज कर रहे हैं, उनके तथ्यों को क्रम में व्यवस्थित कर रहे हैं, विद्यमान जानकारी के आधार पर उनकी व्याख्या की कोशिश कर रहे हैं, नए तथ्यों की व्याख्या करने के लिए प्रचलित धारणाओं को संशोधित कर रहे हैं या नए सिद्धांतों को विकसित कर रहे हैं।

द्रव्य एक या विभिन्न प्रकार के तत्त्वों से मिलकर बना होता है। सामान्य स्थितियों में उत्कृष्ट गैसों के अलावा कोई अन्य तत्त्व एक स्वतंत्र परमाणु के रूप में विद्यमान नहीं होता हैं। परमाणुओं के समूह विशिष्ट गुणों वाली स्पीशीज़ के रूप में विद्यमान होते हैं। परमाणुओं के ऐसे समूह को 'अणु' कहते हैं। प्रत्यक्ष रूप में कोई बल अणुओं के घटक परमाणुओं को आपस में पकड़े रहता है। विभिन्न रासायनिक स्पीशीज़ में उनके अनेक घटकों (परमाणुओं, आयनों इत्यादि) को संलग्न रखनेवाले आकर्षण बल को 'रासायनिक आबंध' कहते हैं। चूँकि रासायनिक यौगिक विभिन्न तत्त्वों के परमाणुओं की भिन्न-भिन्न विधिओं से संयुक्त होने के परिणामस्वरूप बनते हैं, अतः इससे कई प्रश्न उत्पन्न होते हैं। परमाणु संयुक्त क्यों होते हैं? केवल कुछ संयोजन ही संभव क्यों हैं? क्यों कुछ परमाणु संयुक्त होते हैं, जबकि कुछ अन्य ऐसा नहीं होते हैं? अणुओं की निश्चित आकृतियाँ क्यों होती हैं? इन सभी प्रश्नों के उत्तर देने के लिए समय-समय पर विभिन्न सिद्धांत सामने आए हैं। ये हैं कॉसेल-लूइस सिद्धांत, संयोजकता कक्ष इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (वी.एस.ई.पी.आर) सिद्धांत, संयोजकता आबंध सिद्धांत तथा आण्विक कक्षक सिद्धांत।

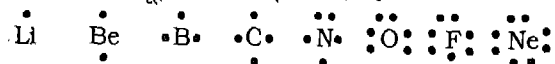
संयोजकता के विभिन्न सिद्धांतों का विकास तथा रासायनिक आबंधों की प्रकृति की व्याख्या का सीधा संबंध वास्तव में परमाणु-संरचना तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास तथा आवर्त सारणी को समझने से रहा है। प्रत्येक निकाय अधिक स्थायी होने का प्रयास करता है। यह आबंधन स्थायित्व पाने के लिए ऊर्जा को कम करने का प्राकृतिक तरीका है।

4.1 रासायनिक आबंधन की कॉसेल-लूइस अवधारणा

इलेक्ट्रॉनों द्वारा रासायनिक आबंधों के बनने की व्याख्या के लिए कई प्रयास किए गए, लेकिन सन् 1916 में कॉसेल और लुइस स्वतंत्र रूप से संतोषजनक व्याख्या देने में सफल हुए। उन्होंने सर्वप्रथम संयोजकता (Valence) की तर्क संगत व्याख्या की। यह व्याख्या उत्कृष्ट गैसों की अक्रियता पर आधारित थी।

लूइस परमाणुओं को एक धन आवेशित अष्टि (आंतरिक इलेक्ट्रॉन एवं नाभिकयुक्त) तथा बाह्य कक्षकों के रूप में निरूपित किया। बाह्य कक्षकों में अधिकतम आठ इलेक्ट्रॉन समाहित हो सकते हैं। उसने यह भी मांना कि ये आठों इलेक्ट्रॉन घन के आठों कोनों पर उपस्थित होते हैं, जो केंद्रीय अष्टि को चारों तरफ से घेरे रहते हैं। इस प्रकार सोडियम के बाह्य कक्ष में उपस्थित एकल इलेक्ट्रॉन घन के एक कोने पर स्थित रहता है, जबकि उत्कृष्ट गैसों में घन के आठों कोनों पर एक-एक इलेक्ट्रॉन उपस्थित रहते हैं। इलेक्ट्रॉनों का यह अष्टक एक विशेष स्थायी विन्यास निरूपित करता है। लूइस ने यह अभिगृहीत दिया कि परमाणु परस्पर रासायनिक आबंध द्वारा संयुक्त होकर अपने स्थायी अष्टक को प्राप्त करते हैं। उदाहरण के लिए– सोडियम एवं क्लोरीन में सोडियम अपना एक इलेक्ट्रॉन क्लोरीन को सरलतापूर्वक देकर अपना स्थायी अष्टक प्राप्त करता है तथा क्लोरीन एक इलेक्ट्रॉन प्राप्त कर अपना स्थायी अष्टक निर्मित करता है, अर्थात् सोडियम आयन (Na^+) एवं क्लोराइड आयन (Cl^-) बनते हैं। अन्य उदाहरणों (जैसे- Cl_2, H_2, F_2, इत्यादि) में परमाणुओं में आबंध परस्पर इलेक्ट्रॉनों की सहभाजन द्वारा निर्मित होते हैं। इस प्रक्रिया द्वारा इन अणुओं के परमाणु एक बाह्य स्थायी अष्टक अवस्था प्राप्त करते हैं।

लूइस प्रतीक : किसी अणु के बनने में परमाणुओं के केवल बाह्य कोश इलेक्ट्रॉन रासायनिक संयोजन में हिस्सा लेते हैं। ये इनके **संयोजकता इलेकट्रॉन (Valence Electron)** कहलाते हैं। आंतरिक कोश इलेक्ट्रॉन (Inner Shell Electron) अच्छी प्रकार से सुरक्षित होते हैं तथा सामान्यत: संयोजन प्रक्रिया में सम्मिलित नहीं होते हैं। एक अमेरिकी रसायनज्ञ जी.एन. लूइस ने परमाणु में संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को निरूपित करने के लिए सरल संकेतनों को प्रस्तावित किया, जिन्हें **लूइस. प्रतीक** (Lewis Symbol) कहा जाता है। उदाहरणार्थ– दूसरे आवर्त के तत्त्वों के 'लूइस प्रतीक' इस प्रकार हैं–

Li   Be   B   C   N   O   F   Ne

लूइस प्रतीकों का महत्त्व : प्रतीक के चारों ओर उपस्थित बिंदुओं की संख्या परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या को दर्शाती है। यह संख्या तत्त्व की सामान्य अथवा समूह संयोजकता के परिकलन में सहायता देती है। तत्त्व की समूह संयोजकता या तो लूइस प्रतीक में उपस्थित बिंदुओं की संख्या के बराबर होती है या 8 में से बिंदुओं अथवा संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या को घटाकर इसे परिकलित किया जा सकता है।

रासायनिक आबंधन के संबंध में कॉसेल ने निम्नलिखित तथ्यों की ओर ध्यान आकर्षित किया–

- आवर्त सारणी में उच्च विद्युत्-ऋणात्मकता वाले हैलोजेन तथा उच्च विद्युत्-धनात्मकता वाले क्षार धातु एक दूसरे से उत्कृष्ट गैसों द्वारा पृथक् रखे गए हैं।
- हैलोजेन परमाणुओं से ऋणायन तथा क्षार से धनायन का निर्माण संबंधित परमाणुओं द्वारा क्रमशः एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने तथा एक इलेक्ट्रॉन मुक्त होने के फलस्वरूप होता है।
- इस प्रकार निर्मित ऋणायन तथा धनायन उत्कृष्ट गैस के स्थायी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को प्राप्त करते हैं। उत्कृष्ट गैसों में बाह्यतम कोश का आठ इलेक्ट्रॉनों वाला (अष्टक) विन्यास ns^2np^6, विशेष रूप से स्थायी होता है। हीलियम इसका अपवाद है, जिसके बाह्यतम कोश में केवल दो इलेक्ट्रॉन (डयूप्लेट) होते हैं।
- ऋणायन तथा धनायन स्थिर वैद्युत आकर्षण द्वारा स्थायित्व ग्रहण करते हैं।

उदाहरणार्थ– उपर्युक्त सिद्धांत के अनुसार, सोडियम तथा क्लोरीन से NaCl का बनना निम्नलिखित रूप में दर्शाया जा सकता है–

$Na \longrightarrow Na^+ + e^-$
$[Ne]\,3s^1$ $\quad$ $[Ne]$
$Cl + e^- \longrightarrow Cl^-$
$[Ne]\,3s^2\,3p^5$ $\quad$ $[Ne]\,3s^2\,3p^6$ अथवा $[Ar]$
$Na^+ + Cl^- \longrightarrow NaCl$ अथवा Na^+Cl^-

CaF_2 का बनना इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

$Ca \longrightarrow Ca^{2+} + 2e^-$
$[Ar]4s^2$ $\quad$ $[Ar]$
$F + e^- \longrightarrow F^-$
$[He]\,2s^2\,2p^5$ $\quad$ $[He]\,2s^2\,2p^6$ अथवा $[Ne]$
$Ca^{2+} + 2F^- \longrightarrow CaF_2$ अथवा $Ca^{2+}(F^-)_2$

धनायन तथा ऋणायन के बीच आकर्षण के फलस्वरूप निर्मित आबंध को 'वैद्युत् संयोजक आबंध' (Electrovalent Bond) का नाम दिया गया। इस प्रकार वैद्युत संयोजकता (Electrovalency) आयन पर उपस्थित आवेश की इकाइयों की संख्या के बराबर होती है। अत: कैल्सियम की धनात्मक वैद्युत संयोजकता दो हैं, जबकि क्लोरीन की ऋणात्मक संयोजकता एक है।

इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण द्वारा आयन का बनना तथा आयनिक क्रिस्टलीय यौगिकों के बनने के बारे में आधुनिक संकल्पनाएँ कॉसेल की अभिगृहीतों (Postulates) पर आधारित हैं। आयनिक यौगिकों के व्यवहार को समझने तथा उनको क्रमबद्ध करने में कॉसेल के विचारों से उल्लेखनीय सहायता मिली। साथ ही साथ उन्होंने इस तथ्य को भी स्वीकार किया है कि अनेक यौगिक उनकी अवधारणाओं के अनुरूप नहीं थे।

4.1.1 अष्टक् नियम (Octet Rule)

सन् 1916 में कॉसेल तथा लूइस ने परमाणुओं के बीच रासायनिक संयोजन के एक महत्त्वपूर्ण सिद्धांत को विकसित किया। इसे **'रासायनिक आबंधन का इलेक्ट्रॉनिकी सिद्धांत'** कहा जाता है। इस सिद्धांत के अनुसार, परमाणुओं का संयोजन संयोजक इलेक्ट्रॉनों के एक परमाणु से दूसरे परमाणु पर स्थानांतरण के द्वारा अथवा संयोजक इलेक्ट्रॉनों के सहभाजन (Sharing) के द्वारा होता है। इस प्रक्रिया में परमाणु अपने संयोजकता कोश में अष्टक प्राप्त करते हैं। इसे 'अष्टक नियम' कहते हैं।

4.1.2 सहसंयोजी आबंध

सन् 1919 में लैंगम्यूर ने लूइस अभिगृहीतिओं में संशोधन किया। उन्होंने स्थिर घनीय अष्टक की आवधारणा का परित्याग किया तथा 'सहसंयोजक आबंध' (Covalent Bond) का प्रयोग किया। लूइस-लैंगम्यूर के सिद्धांत को क्लोरीन अणु (Cl_2) बनने के उदाहरण से समझा जा सकता है। क्लोरीन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विंन्यास $[Ne]3s^2\ 3p^5$ है, अर्थात् क्लोरीन परमाणु में ऑर्गन के विन्यास को प्राप्त करने के लिए एक इलेक्ट्रॉन की कमी है। Cl_2 अणु के बनने को दो क्लोरीन परमाणुओं के बीच एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के रूप में समझा जा सकता है। इस प्रक्रिया में दोनों क्लोरीन परमाणु सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म में एक-एक इलेक्ट्रॉन का योगदान करते हैं तथा इनके बाह्य कोश करीबी उत्कृष्ट गैस, अर्थात् ऑर्गन का अष्टक विन्यास प्राप्त कर लेते हैं।

दो क्लोरीन परमाणुओं के बीच सहसंयोजी आबंध

यहाँ बिंदु इलेक्ट्रॉनों को निरूपित करते हैं। ये संरचनाएँ 'लूइस बिंदु संरचनाएँ' कहलाती हैं।

अन्य अणुओं के लिए भी लूइस बिंदु संरचनाएँ लिखी जा सकती हैं, जिनमें संयुक्त होने वाले परमाणु समान अथवा भिन्न हो सकते हैं। इसके लिए मुख्य नियम निम्नलिखित हैं–

- प्रत्येक आबंध का निर्माण परमाणुओं के मध्य एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के फलस्वरूप होता है।
- संयुक्त होने वाला प्रत्येक परमाणु सहभाजित युग्म में एक-एक इलेक्ट्रॉन का योगदान देता है।
- इलेक्ट्रॉनों के सहभाजन के फलस्वरूप संयुक्त होने वाले परमाणु अपने बाह्य कोश में उत्कृष्ट गैस विन्यास प्राप्त कर लेते हैं।

इस प्रकार, जल तथा कार्बन टेट्राक्लोराइड के अणुओं में आबंधों के निर्माण को हम इस प्रकार निरूपित कर सकते हैं–

H परमाणु इलेक्ट्रॉनों का ड्यूप्लेट (द्विक) प्राप्त करते हैं (He विन्यास): तथा ऑक्सीजन ऑक्टेट प्राप्त करता है।

कार्बन तथा चारों क्लोरीन परमाणुओं में से प्रत्येक, इलेक्ट्रान अष्टक प्राप्त करते हैं।

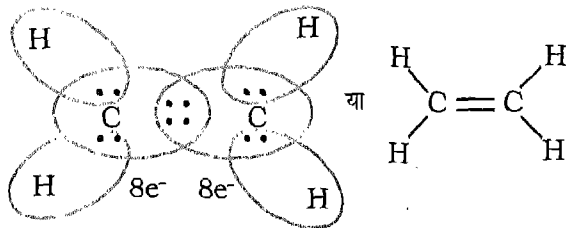
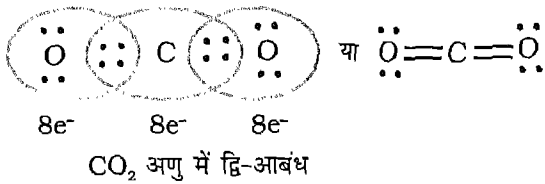
एक इलेक्ट्रॉन युग्म द्वारा संयुग्मित दो परमाणु एकल सहसंयोजी आबंध (Single Covalent Bond) द्वारा आबंधित कहलाते हैं। कई यौगिकों में परमाणुओं के बीच **बहु- आबंध (Multiple Bonds)** उपस्थित होते हैं। बहु-आबधों का निर्माण दो परमाणुओं के मध्य एक से अधिक इलेक्ट्रॉन युग्मों के सहभाजन के फलस्वरूप होता है। **दो परमाणुओं के मध्य यदि दो इलेक्ट्रॉन युग्मों का सहभाजन होता है, तो उनके बीच का सहसंयोजी आबंध 'द्वि-आबंध' (Double Bond) कहलाता है।** उदाहरणार्थ– कार्बन डाइ- ऑक्साइड अणु में कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के मध्य दो द्वि-आबंध उपस्थित होते हैं।

इसी प्रकार एथीन (Ethene) के अणु में दो कार्बन परमाणु एक द्वि-आबंध द्वारा बंधित होते हैं।

O (::) C (::) O या O=C=O

8e⁻ 8e⁻ 8e⁻

CO_2 अणु में द्वि-आबंध

C_2H_4 अणु

जब संयोजी परमाणुओं के मध्य तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों का सहभाजन होता है, जैसा N_2 अणु के दो नाइट्रोजन परमाणुओं के मध्य या एथाइन में दो कार्बन परमाणुओं के मध्य है, तब उनके मध्य एक त्रि-आबंध बनता है।

:N (:::) N: या :N≡N:

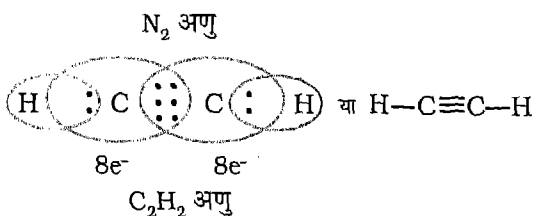
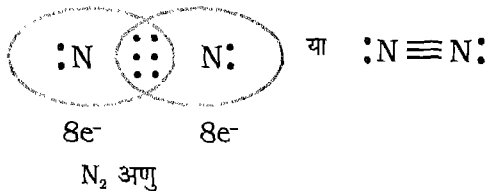
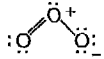
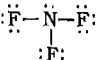
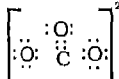
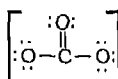
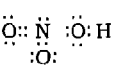
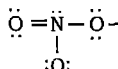
8e⁻ 8e⁻

N_2 अणु

N_2 अणु

H (:) C (:::) C (:) H या H—C≡C—H

8e⁻ 8e⁻

C_2H_2 अणु

4.1.3 सरल अणुओं का लूइस निरूपण (लूइस संरचनाएँ)

लूइस बिंदु संरचनाओं द्वारा सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्मों तथा अष्टक नियम के अनुसार अणुओं एवं आयनों में आबंधन का चित्रण किया जाता है। यद्यपि यह चित्रण अणु में आबंधन तथा उसकी प्रकृति को पूर्ण रूप से स्पष्ट नहीं करता, परंतु इसके आधार पर अणु के विरचन (Formation) तथा उसके गुणों को पर्याप्त सीमा तक समझने में सहायता मिलती है। अत: अणुओं की लूइस बिंदु संरचनाएँ अत्यंत उपयोगी होती हैं। इन्हें निम्नलिखित पदों के आधार पर लिखा जा सकता है।

- लूइस संरचना लिखने के लिए आवश्यक कुल इलेक्ट्रॉनों की संख्या संयुग्मित होने वाले परमाणुओं के संयोजकता-इलेक्ट्रॉनों के योग द्वारा प्राप्त की जाती है। उदाहरणार्थ– CH_4 अणु में कुल आठ संयोजकता इलेक्ट्रॉन (4 कार्बन परमाणु से तथा 4 हाइड्रोजन के चार परमाणुओं से) उपलब्ध होते हैं।
- संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या में ऋणायनों के लिए प्रति ऋणावेश एक इलेक्ट्रॉन जोड़ दिया जाता है, जबकि धनायनों के लिए प्रति धनावेश एक इलेक्ट्रॉन घटा दिया जाता है। उदाहरणार्थ– CO_3^{2-} आयन के लिए कार्बन तथा ऑक्सीजन के संयोजकता-इलेक्ट्रॉनों के योग में दो इलेक्ट्रॉन जोड़ दिए जाते हैं CO_3^{2-} आयन पर उपस्थित दो ऋणावेश यह दर्शाते हैं कि इस आयन में उदासीन परमाणुओं द्वारा दिए गए संयोजी इलेक्ट्रॉनों से दो इलेक्ट्रॉन अधिक हैं। NH_4^+ आयन पर उपस्थित +1 आवेश एक इलेक्ट्रॉन की हानि को दर्शाता है। अत: NH_4^+ आयन के लिए उदासीन परमाणुओं द्वारा दिए गए संयोजी इलेक्ट्रॉनों में से एक इलेक्ट्रॉन घटाया जाता है।
- संयुक्त होने वाले परमाणुओं के रासायनिक प्रतीकों तथा अणु की आधारभूत संरचना (Skeletal Structure), अर्थात कौन से परमाणु किन परमाणुओं के साथ आबंधित हैं– इस बात का ज्ञान होने पर परमाणुओं के बीच सभी इलेक्ट्रॉनों का वितरण आबंधित सहभाजी इलेक्ट्रॉन युग्मों के रूप में तथा संपूर्ण आबंधों की संख्या के अनुपात में सरल हो जाता है।
- सामान्यत: अणु में न्यूनतम विद्युत् ऋणात्मकता वाला परमाणु केंद्रीय परमाणु का स्थान पाता है। हाइड्रोजन तथा फ्लुओरीन के परमाणु साधारणतया अंतस्थ स्थान (Terminal Position) पाते हैं। जैसे NF_3 तथा CO_3^{2-} में क्रमश: नाइट्रोजन तथा कार्बन केंद्रीय परमाणु के रूप में लिखे जाएँगे।
- एकल आबंधों के लिए सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म लिखने के पश्चात् शेष इलेक्ट्रॉन युग्मों का उपयोग या तो बहु-आबंधन के लिए किया जाता है या वे एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्मों के रूप में रहते हैं। आधारभूत आवश्यकता यह है कि प्रत्येक आबंधित परमाणु में इलेक्ट्रॉनों का ऑक्टेट

(अष्टक) पूरा हो जाए। कुछ अणुओं तथा आयनों की लूइस बिंदु संरचनाओं को सारणी 4.1 में दिया गया है।

सारणी 4.1 कुछ अणुओं तथा आयनों की लूइस संरचनाएँ

अणु/आयन	लूइस संरचना	निरूपण
H_2	H : H*	H – H
O_2	:Ö::Ö:	:Ö=Ö:
O_3	:Ö:⁺ :Ö: :Ö:	:O–Ö⁺=Ö:⁻
NF_3	:F̤: N̤ :F̤: :F̤:	:F̤–N̤–F̤: with :F̤: on N
CO_3^{2-}	[:Ö: C :Ö: :Ö:]$^{2-}$	[:Ö–C(=O:)–Ö:]$^{2-}$
HNO_3	Ö:: N̈ :Ö: H :Ö:	Ö =N̈ – Ö – H with :Ö: on N

* प्रत्येक H परमाणु हीलियम का विन्यास (इलेक्ट्रॉनों का ड्यूप्लेट) प्राप्त करता है।

उदाहरण 4.1

CO के अणु की लूइस बिंदु संरचना लिखें।

हल

पद 1 : कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के संयोजी इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या की गणना :
कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के बाह्य (संयोजकता) कोश के विन्यास क्रमशः $2s^2\ 2p^2$ तथा $2s^2\ 2p^4$ हैं। अतः उपलब्ध संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या
$= 4 + 6 = 10$

पद 2: CO की आधारभूत संरचना : CO

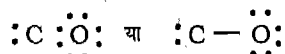
पद 3: C तथा O के बीच एक एकल आबंध बनाएँ (अर्थात् एक सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म लिखें)

C:O

ऑक्सीजन के परमाणु पर अष्टक पूर्ण करें।

C:Ö:

बचे हुए दो इलेक्ट्रॉन, C पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के रूप में दर्शाएँ

:C :Ö: या :C – Ö:

परंतु इस संरचना में कार्बन का अष्टक पूर्ण नहीं होता है। इसलिए C तथा O के बीच बहु-आबंध की आवश्यकता होती है। इन परमाणुओं के मध्य त्रि-आबंध लिखने पर दोनों परमाणुओं के लिए अष्टक नियम का पालन हो जाता है।

प्रश्न 4.2

नाइट्राइट आयन, NO_2^- के लिए 'लूइस संरचना' लिखें।

हल

पद 1 : नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या–

$N(2s^2\ 2p^3)$, $O\ (2s^2\ 2p^4)$

$5 + (2 \times 6) = 17$

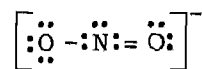
इकाई ऋणावेश के लिए एक इलेक्ट्रॉन जमा करने पर इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या

$17 + 1 = 18$

पद 2: NO_2^- आयन की आधारभूत संरचना को हम इस प्रकार लिख सकते हैं–

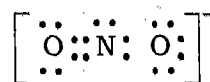
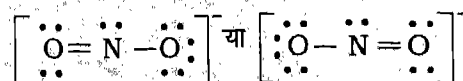
O N O

पद 3: नाइट्रोजन तथा प्रत्येक ऑक्सीजन के बीच एक एक आबंध बनाने (अर्थात् एक सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म लिखने) तथा ऑक्सीजन के परमाणुओं के अष्टक पूर्ण करने पर नाइट्रोजन पर उपस्थित दो इलेक्ट्रॉनं एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म बनाते हैं।

[:Ö – :N̈: = Ö:]⁻

चूँकि इस प्रकार नाइट्रोजन परमाणु पर अष्टक पूर्ण नहीं होता है। इसलिए N तथा O के बीच बहु-आबंध की आवश्यकता होती है। नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन के किसी एक परमाणु के बीच एक द्वि-आबंध बनाने पर हमें निम्नलिखित लूइस बिंदु संरचना प्राप्त होती है–

[Ö::N̈: Ö:]⁻

या

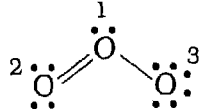
[Ö= N̈ –Ö:]⁻ या [:Ö– N̈ =Ö]⁻

4.1.4 फॉर्मल आवेश

लूइस बिंदु संरचनाएँ सामान्यत: अणुओं की वास्तविक आकृति नहीं दर्शाती हैं। बहु-परमाणुक आयनों में संपूर्ण आवेश किसी विशेष परमाणु पर उपस्थित न होकर पूरे आयन पर स्थित होता है। हालाँकि प्रत्येक परमाणु पर फॉर्मल आवेश दर्शाया जा सकता है। बहुपरमाणुक अणु या आयन के किसी परमाणु पर उपस्थित फॉर्मल आवेश दर्शाया जा सकता है। बहुपरमाणुक अणु या आयन के किसी परमाणु पर उपस्थित फॉर्मल आवेश को उसके विगलित (Isolated) स्थिति (अर्थात् मुक्त परमाणु अवस्था) में संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या तथा लूइस संरचना में परमाणु को प्रदत्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या के अंतर के रूप में परिभाषित किया जा सकता है। इसे इस प्रकार अभिव्यक्त किया जाता है–

$$\begin{bmatrix}\text{लूइस संरचना में}\\ \text{किसी परमाणु पर}\\ \text{फॉर्मल आवेश}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{मुक्त परमाणु में}\\ \text{संयोजकता इलेक्ट्रॉनों}\\ \text{की कुल संख्या}\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}\text{अनाबंधी (एकाकी युग्म)}\\ \text{इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या}\end{bmatrix} - \frac{1}{2}\begin{bmatrix}\text{आबंधित (सहभाजित)}\\ \text{इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या}\end{bmatrix}$$

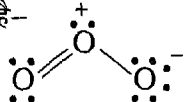
फॉर्मल आवेश का परिकलन इस अवधारणा पर आधारित है कि अणु अथवा आयन में संबंधित परमाणु पर प्रत्येक सहभाजित युग्म में से एक इलेक्ट्रॉन तथा एकाकी युग्म के दोनों इलेक्ट्रॉन उपस्थित रहते हैं।

आइए, ओज़ोन (O_3) के अणु को लें। O_3 की लूइस संरचना को इस प्रकार लिखा जा सकता है–

1
2 O = O — O 3

ऑक्सीजन के परमाणुओं को 1, 2 तथा 3 द्वारा चिह्नित किया गया है–

- 1 द्वारा चिह्नित केंद्रीय O परमाणु पर फॉर्मल आवेश $= 6 - 2 - \frac{1}{2}(6) = 1$
- 2 द्वारा चिह्नित अंतस्थ O परमाणु पर फॉर्मल आवेश $= 6 - 4 - \frac{1}{2}(4) = 0$
- 3 द्वारा चिह्नित अंतस्थ O परमाणु पर फॉर्मल आवेश $= 6 - 6 - \frac{1}{2}(2) = -1$

अत: O_3 के अणु को फॉर्मल आवेश के साथ इस प्रकार दर्शाया जाता है–

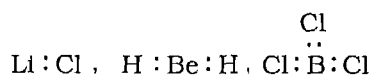
$O = \overset{+}{O} — O^{-}$

यहाँ पर ध्यान देने योग्य बात यह है कि फॉर्मल आवेश, अणु में वास्तविक आवेश पृथकन प्रकट नहीं करते हैं। लूइस-संरचना में परमाणुओं पर आवेश को दर्शाने से अणु में संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को लेखा-जोखा रखने में सहायता मिलती है। फॉर्मल आवेश की सहायता से किसी स्पीशीज़ की कई संभव लूइस संरचनाओं में से निम्नतम ऊर्जा की संरचना का चयन करने में सहायता मिलती है। **साधारणत: न्यूनतम ऊर्जा वाली संरचना वह होती है, जिसके परमाणुओं पर न्यूनतम फॉर्मल आवेश हो। फॉर्मल आवेश का सिद्धांत आबंधन की शुद्ध सहसंयोजी प्रकृति पर आधारित है, जिसमें आबंधित परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉनों का सहभाजन समान रूप से होता है।**

4.1.5 अष्टक नियम की सीमाएँ

यद्यपि अष्टक नियम अत्यंत उपयोगी है, परंतु यह सदैव लागू नहीं किया जा सकता है। यह मुख्य रूप से आवर्त सारणी के द्वितीय आवर्त के तत्त्वों पर लागू होता है तथा अधिकांश कार्बनिक यौगिकों की संरचनाओं को समझने में उपयोगी होता है। अष्टक नियम के तीन प्रमुख अपवाद हैं–

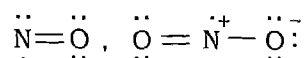
केंद्रीय परमाणु का अपूर्ण अष्टक

कुछ यौगिकों में केंद्रीय परमाणु के चारों ओर उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या आठ से कम होती है। यह मुख्यत: उन तत्त्वों के यौगिकों में होता है, जिनमें संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या चार से कम होती है। उदाहरण के लिए– LiCl, BeH_2 तथा BCl_3 लेते हैं।

Li : Cl , H : Be : H , Cl : B(Cl) : Cl

यहाँ पर Li, Be तथा B के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या क्रमश: 1, 2 तथा 3 है। इस प्रकार के अन्य यौगिक $AlCl_3$ तथा BF_3 हैं।

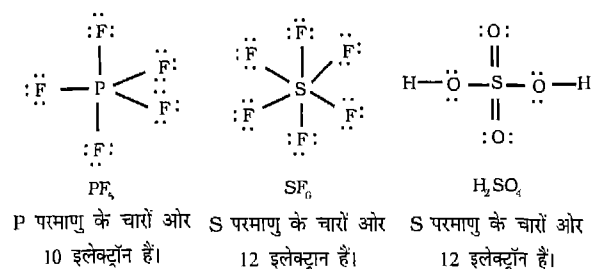
विषम इलेक्ट्रॉन (Odd-Electron) अणु

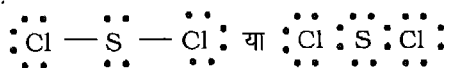
उन अणुओं जिनमें इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या विषम (Odd) होती है (जैसे–नाइट्रिक ऑक्साइड, NO तथा नाइट्रोजन डाइ-ऑक्साइड, NO_2), में सभी परमाणु अष्टक नियम का पालन नहीं कर पाते।

$N = O$, $O = \overset{+}{N} — O^{-}$

प्रसारित (Expanded) अष्टक

आवर्त सारणी के तीसरे तथा इसके आगे के आवर्तों के तत्त्वों में आबंधन के लिए 3*s* तथा 3*p* कक्षकों के अतिरिक्त 3*d*

कक्षक भी उपलब्ध होते हैं। इन तत्त्वों के अनेक यौगिकों में केंद्रीय परमाणु के चारों ओर आठ से अधिक इलेक्ट्रॉन होते हैं। इसे **प्रसारित अष्टक** (Expanded Octet) कहते हैं। स्पष्ट है कि इन यौगिकों पर अष्टक नियम लागू नहीं होता है। ऐसे यौगिकों के कुछ उदाहरण हैं– PF_5, SF_6, H_2SO_4 तथा कई उपसहसंयोजी यौगिक।

PF_5	SF_6	H_2SO_4
P परमाणु के चारों ओर 10 इलेक्ट्रॉन हैं।	S परमाणु के चारों ओर 12 इलेक्ट्रान हैं।	S परमाणु के चारों ओर 12 इलेक्ट्रॉन हैं।

रोचक तथ्य यह है कि सल्फर परमाणु ऐसे अनेक यौगिक भी बनाता है, जिनमें अष्टक नियम का पालन होता है। उदाहरणार्थ– सल्फर डाइक्लोराइड में S परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रॉनों का अष्टक उपस्थित होता है।

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}} - \ddot{\underset{..}{S}} - \ddot{\underset{..}{Cl}}: \quad \text{या} \quad :\ddot{\underset{..}{Cl}}:\ddot{\underset{..}{S}}:\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

अष्टक नियम की कुछ अन्य कमियाँ

- यह स्पष्ट है कि अष्टक नियम उत्कृष्ट गैसों की रासायनिक अक्रियता पर आधारित है, परंतु कुछ उत्कृष्ट गैसें (जैसे– ज़ीनॉन तथा क्रिप्टॉन) ऑक्सीजन तथा फ्लुओरीन से भी संयोजित होती हैं तथा कई यौगिक बनाती हैं। जैसे– XeF_2, KrF_2, $XeOF_2$ इत्यादि।
- अष्टक सिद्धांत अणु की आकृति स्पष्ट नहीं करता है।
- यह अणु की ऊर्जा, अर्थात् उसके सापेक्ष स्थायित्व के बारे में कुछ भी संकेत नहीं देता है।

4.2 आयनिक या वैद्युत संयोजी आबंध

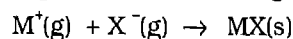
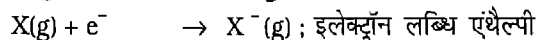
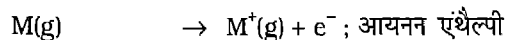
आयनिक आबंध विरचन की कॉसेल तथा लूइस अवधारणा से यह निष्कर्ष निकलता है कि इस आबंध का विरचन मुख्य रूप से निम्नलिखित तथ्यों निर्भर करेगा–

- उदासीन परमाणु से संबंधित धनायनों एवं ऋणायनों के बनने की सरलता तथा
- धनायनों एवं ऋणायनों की ठोस में व्यवस्थित होने की विधि, अर्थात् क्रिस्टलीय यौगिक का जालक (Lattice) निर्मित होने की विधि।

धनायन का बनना आयनीकरण, अर्थात् उदासीन परमाणु में से एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉनों के निष्कासन द्वारा संपन्न होता है। इसी प्रकार उदासीन परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने से ऋणायन प्राप्त होता है।

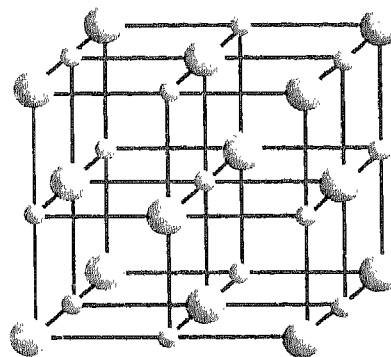
$M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-$; आयनन एंथैल्पी

$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$; इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी

$M^+(g) + X^-(g) \rightarrow MX(s)$

इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी, $\Delta_{eg}H$, गैस प्रावस्था में परमाणु द्वारा एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने के फलस्वरूप होने वाला एंथैल्पी परिवर्तन है (एकक 3)। इलेक्ट्रॉन लब्धि प्रकिया ऊष्माशोषी अथवा उष्माक्षेपी हो सकती है। दूसरी ओर आयनन सदैव ऊष्माशोषी ही होता है। इलेक्ट्रॉन–लब्धि के फलस्वरूप होने वाले ऊर्जा–परिवर्तन का ऋणात्मक मान इलेक्ट्रॉन बंधुता (Electron Affinity) होता है।

यह स्पष्ट है कि आयनिक आबंध निम्न आयनन एंथैल्पी तथा अपेक्षाकृत निम्न इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी वाले तत्त्वों के बीच अधिक सरलता से बनते हैं।

अधिकांश आयनिक यौगिकों के धनायन धात्विक तत्त्वों से तथा ऋणायन अधात्विक तत्त्वों से निर्मित होते हैं। दो अधात्विक तत्त्वों से बनने वाला अमोनियम आयन एक अपवाद है। यह अनेक यौगिकों में धनायन के रूप में होता है।

आयनिक यौगिकों के क्रिस्टल में धनायन तथा ऋणायन त्रिविमीय रूप में नियमित रूप से व्यवस्थित रहते हैं। ये आयन कूलामी अन्योन्य (Coulombic Interaction) बलों द्वारा परस्पर जुड़े रहते हैं। आयनों के आकार उनके नियचन (Packing) क्रम तथा अन्य कारणों के आधार पर ये यौगिक विभिन्न क्रिस्टलीय संरचनाओं में क्रिस्टलित होते हैं। उदाहरण के लिए–सोडियम क्लोराइड, NaCl (खनिज नमक) की क्रिस्टल संरचना नीचे दर्शाई गई है।

खनिज नमक संरचना

आयनिक ठोस के लिए इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी तथा आयनन एंथैल्पी का योग धनात्मक हो सकता है। ऐसे में क्रिस्टल संरचना का स्थायित्व उसके जालक के बनने में

उत्पन्न मुक्त ऊर्जा के कारण होता है। उदाहरण के लिए– Na धातु से Na^+ आयन के बनने की आयनन ऊर्जा 495.8 $kJ\ mol^{-1}$ है, जबकि Cl(g) से $Cl^-(g)$ बनने की इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी केवल –348.7 $kJ\ mol^{-1}$ है। इन दोनों का मान 147.1 kJ होता है। यह परिमाण (Value) सोडियम क्लोराइड के विरचन जालक एंथैल्पी के मान (–788 J) की अपेक्षा अधिक प्रतिपूरित होती है। इसी प्रकार संपूर्ण प्रक्रमों से प्राप्त होने वाली ऊर्जा शोषित ऊर्जा से कहीं अधिक होती है। **अतः किसी आयनिक यौगिक के स्थायित्व का गुणात्मक मान उस यौगिक के विरचन जालक एंथैल्पी के ऊपर निर्भर करती है, न कि गैसीय अवस्था में उस आयनिक स्पीशीज़ द्वारा ऑक्टेट प्राप्ति पर।**

चूँकि आयनिक यौगिकों के विरचन में जालक एंथैल्पी महत्त्वपूर्ण भूमिका निभाती है; अतः आइए, हम इस विषय में कुछ और जानकारी प्राप्त करें।

4.2.1 जालक एंथैल्पी (जालक ऊर्जा)

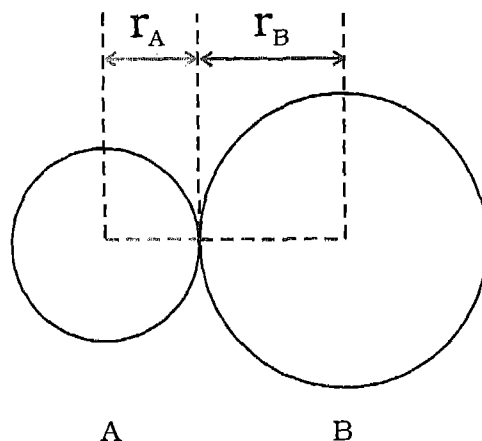
किसी आयनिक ठोस के एक मोल यौगिक को गैसीय अवस्था में संघटक आयनों में पृथक करने के लिए आवश्यक ऊर्जा को उस यौगिक की 'जालक एंथैल्पी' कहते है। उदाहरण के लिए– NaCl की जालक एंथैल्पी 788 $kJ\ mol^{-1}$ है। इसका अर्थ यह है कि एक मोल ठोस NaCl को एक मोल $Na^+(g)$ तथा एक मोल $Cl^-(g)$ में अनंत दूरी तक पृथक् करने के लिए 788 kJ ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

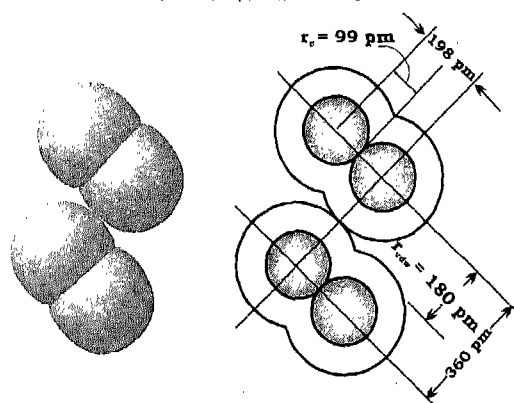
इस प्रक्रिया में विपरीत आवेश वाले आयनों में आकर्षक बल तथा समान आवेश वाले आयनों में प्रतिकर्षण बल–दोनों भाग लेते हैं। चूँकि ठोस क्रिस्टल त्रिविभीय होता है, अतः केवल आकर्षण तथा प्रतिकर्षण बलों की अन्योन्य क्रिया से ही जालक एंथैल्पी का परिकलन करना संभव नहीं है। क्रिस्टल ज्यामिति से संबंधित कारकों को भी इसमें सम्मिलित करना आवश्यक है।

4.3 आबंध प्राचल

4.3.1 आबंध लंबाई

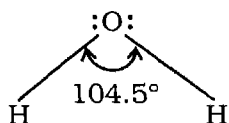
किसी अणु में आबंधित परमाणुओं के नाभिकों के बीच साम्यावस्था दूरी 'आबंध लंबाई' कहलाती है। आबंध लंबाई स्पेक्ट्रमी, एक्स-किरण विवर्तन तथा इलेक्ट्रॉन विवर्तन (Electron Diffraction) विधियों की सहायता से ज्ञात की जाती है। इन तकनीकों का अध्ययन आप उच्च कक्षाओं में करेंगे। आबंधित युग्म का प्रत्येक परमाणु आबंध-लंबाई में योगदान देता है (चित्र 4.1)। सहसंयोजी आबंध में प्रत्येक परमाणु का योगदान उस परमाणु की 'सहसंयोजी त्रिज्या' कहलाती है।

आबंधित अवस्था में किसी परमाणु के क्रोड, जो संलग्न परमाणु के क्रोड के संपर्क में होता है, की त्रिज्या उसकी सहसंयोजी त्रिज्या मानी जाती है। सहसंयोजी त्रिज्या एक ही अणु में आबंधित दो समरूप परमाणुओं के बीच की

चित्र 4.1: सहसंयोजी अणु AB में आबंध लंबाई $R = r_A + r_B$, जहाँ R आबंध लंबाई है तथा r_A व r_B क्रमशः A व B परमाणुओं की सहसंयोजी त्रिज्याएँ हैं।

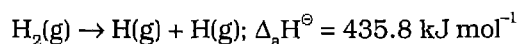
दूरी का आधा भाग होती है। **वांडरवाल त्रिज्या अनाबंधित अवस्था में संयोजी कोश सहित परमाणु का समग्र आकार निरूपित करती है।** वांडरवाल त्रिज्या ठोस अवस्था में विभिन्न अणुओं के दो समरूप परमाणुओं के बीच की दूरी का आधा भाग होती है। क्लोरीन अणु के लिए सहसंयोजी तथा वांडर वाल त्रिज्याओं को चित्र 4.2 में दर्शाया गया है।

चित्र 4.2: क्लोरीन के अणु हेतु सहसंयोजी एवं वांडरवाल त्रिज्याएँ। अंदर के वृत्त क्लोरीन के परमाणु का आकार इंगित करते हैं। r_{vdw} एवं r_c क्रमशः वांडरवाल और सहसंयोजी त्रिज्याएँ दर्शाते हैं)।

कुछ एकल, द्वि तथा त्रि आबंधों की औसत लंबाइयाँ सारणी 4.2 में दी गई हैं; कुछ सामान्य अणुओं की आबंध लंबाइयाँ सारणी 4.3 में दी गई हैं, जबकि कुछ सामान्य तत्त्वों की सहसंयोजी त्रिज्याएँ सारणी 4.4 में क्रमबद्ध की गई हैं।

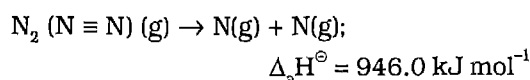
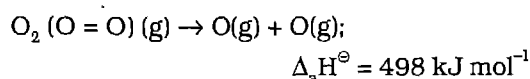
4.3.2 आबंध-कोण

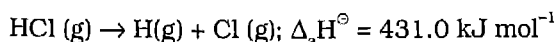
किसी अणु के केंद्रीय परमाणु के आसपास उपस्थित आबंधन इलेक्ट्रॉन युग्म को धारण करने वाले ऑर्बिटलों के बीच बनने वाले कोण को 'आबंध कोण' कहते हैं। आबंध कोण को डिग्री के रूप में व्यक्त किया जाता है तथा प्रायोगिक तौर पर स्पेक्ट्रमी विधियों द्वारा ज्ञात किया जाता है। आबंध कोण अणु के केंद्रीय परमाणु के आसपास ऑर्बिटलों के वितरण की जानकारी देता है। अत: इससे हमें अणु/जटिल आयन की आकृति को ज्ञात करने में सहायता मिलती है। जैसे–जल के अणु में H–O–H आबंध कोण को इस प्रकार निरूपित किया जाता है।

4.3.3 आबंध एंथैल्पी

गैसीय स्थिति में दो परमाणुओं के बीच विशिष्ट आबंधों के एक मोल को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा को 'आबंध एंथैल्पी' कहते हैं। आबंध एंथैल्पी का मात्रक kJ mol^{-1} होता है। उदाहरणार्थ– हाइड्रोजन के अणु में H – H आबंध की आबंध एंथैल्पी 435.8 kJ mol^{-1} होती है, अर्थात्

$$H_2(g) \rightarrow H(g) + H(g);\ \Delta_a H^\ominus = 435.8\ kJ\ mol^{-1}$$

इसी प्रकार, बहुआबंधन वाले परमाणुओं (जैसे– O_2 तथा N_2) के लिए आबंध एंथैल्पी होगी–

$$O_2\ (O = O)\ (g) \rightarrow O(g) + O(g);\quad \Delta_a H^\ominus = 498\ kJ\ mol^{-1}$$

$$N_2\ (N \equiv N)\ (g) \rightarrow N(g) + N(g);\quad \Delta_a H^\ominus = 946.0\ kJ\ mol^{-1}$$

यह तथ्य महत्त्वपूर्ण है कि यदि आबंध विघटन एंथैल्पी अधिक है, तो आबंध अधिक प्रबल होगा। HCl जैसे एक विषम नाभिकीय द्विपरमाणुक अणु के लिए

$$HCl\ (g) \rightarrow H(g) + Cl\ (g);\ \Delta_a H^\ominus = 431.0\ kJ\ mol^{-1}$$

बहुपरमाणुक अणुओं में आबंध-सामर्थ्य का निर्धारण अधिक जटिल होता है। उदाहरणार्थ–H_2O अणु में दो O – H आबंधों के विच्छेदन हेतु आवश्यक ऊर्जा समान नहीं है।

सारणी 4.2 कुछ एकल, द्वि तथा त्रि आबंधों की औसत लंबाइयाँ

आबंध का प्रकार	सहसंयोजी आबंध लंबाई (pm)
O–H	96
C–H	107
N–O	136
C–O	143
C–N	143
C–C	154
C=O	121
N=O	122
C=C	133
C=N	138
C≡N	116
C≡C	120

सारणी 4.3 कुछ सामान्य अणुओं की आबंध लंबाइयाँ

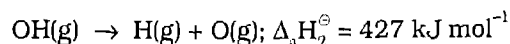
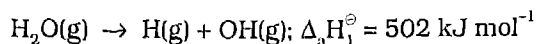
अणु	आबंध लंबाई (pm)
H_2 (H – H)	74
F_2 (F – F)	144
Cl_2 (Cl – Cl)	199
Br_2 (Br – Br)	228
I_2 (I – I)	267
N_2 (N ≡ N)	109
O_2 (O = O)	121
HF (H – F)	92
HCl (H – Cl)	127
HBr (H – Br)	141
HI (H – I)	160

सारणी 4.4 सह संयोजी त्रिज्याएँ* r_{cov}/(pm)

H	37						
C	77(1)	N	74 (1)	O	66(1)	F	64
	67 (2)		65(2)		57 (2)	Cl	99
	60(3)		55(3)				
		P	110	S	104(1)	Br	114
					95(2)		
		As	121	Se	104	I	133
		Sb	141	Te	137		

* दिए गए मान एकल आबंधों के लिए हैं। अन्य प्रकार के आबंधों को कोष्ठक में दर्शाया गया है। (आवर्ती प्रवृत्ति के लिए एकक 3 भी देखें।)

$H_2O(g) \rightarrow H(g) + OH(g); \Delta_a H_1^{\ominus} = 502 \text{ kJ mol}^{-1}$

$OH(g) \rightarrow H(g) + O(g); \Delta_a H_2^{\ominus} = 427 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta H^{\ominus}$ मानों में अंतर यह दर्शाता है कि परिवर्तित रासायनिक परिस्थिति के कारण द्वितीय O – H आबंध में कुछ परिवर्तन आता है। यही कारण है कि O – H आबंध की एंथैल्पी विभिन्न अणुओं (जैसे– C_2H_5OH ऐथेनॉल) तथा जल में भिन्न होती है। **इसीलिए बहुपरमाणुक अणुओं में माध्य अथवा औसत आबंध ऊर्जा नामक पद का प्रयोग किया जाता है।** इसे प्राप्त करने के लिए कुल आबंध वियोजन एंथैल्पी के मान को विच्छेदित आबंधों की संख्या द्वारा विभाजित किया जाता है।

उदाहरण के लिए– जल अणु में O – H आबंध की औसत आबंध एंथैल्पी

$$\frac{502 + 427}{2} = 464.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

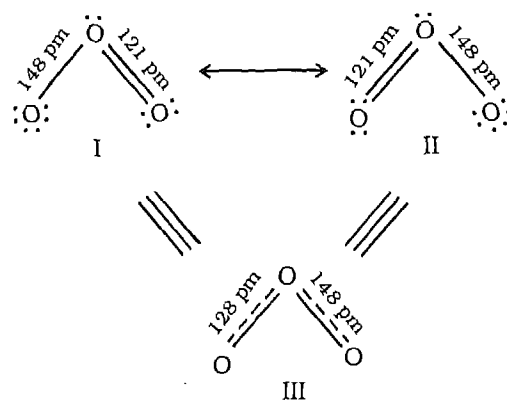
4.3.4 आबंध कोटि

सहसंयोजी आबंध की लूइस व्याख्या के अनुसार किसी अणु में दो परमाणुओं के मध्य आबंधों की संख्या आबंध कोटि (Bond Order) कहलाती है। उदाहरण के लिए– H_2 (जिसमें एक सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म है), O_2 (जिसमें दो सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म होते हैं) तथा N_2 (जिसमें तीन सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म होते हैं) में आबंध कोटि क्रमशः 1, 2 तथा 3 है। इसी प्रकार CO में, जहाँ पर कार्बन तथा ऑक्सीजन के बीच तीन सहभाजित युग्म हैं, आबंध कोटि 3 है। N_2 की आबंध कोटि 3 है तथा इसका $\Delta_a H^{\ominus}$ मान 946 kJ mol^{-1} है, जो किसी द्वि-परमाणवीय अणु के लिए सर्वाधिक है।

समइलेक्ट्रॉनी अणुओं तथा आयनों में आबंध कोटि समान होती है। उदाहरण के लिए– F_2 तथा O_2^{2-} में आबंध कोटि 1 है।

इसी प्रकार N_2, CO तथा NO^+ की आबंध कोटि 3 है। अणुओं के स्थायित्व को समझने के लिए एक उपयोगी सामान्य सहसंबंध यह है कि आबंध-कोटि बढ़ने पर आबंध एंथैल्पी बढ़ती है, जबकि आबंध लंबाई घटती है।

4.3.5 अनुनाद संरचनाएँ

प्रायोगिक निर्धारित प्राचलों (Parameters) के संदर्भ में किसी अणु के निरूपण के लिए एक लूइस-संरचना कई बार पर्याप्त नहीं होती है। उदाहरणार्थ– ओज़ोन अणु को निम्नलिखित संरचनाओं (I व II) द्वारा समान रूप से निरूपित किया जा सकता है–

चित्र 4.3 O_3 अणु की अनुनाद संरचनाएँ [संरचना I व II दो विहित (Canonical) रूप दर्शाते हैं, जबकि संरचना III अनुनाद संकर (Resonance Hybrid) रूप दर्शाती है]

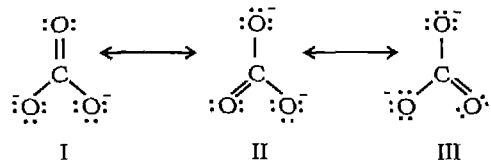
दोनों ही संरचनाओं में एक O – O एकल आबंध तथा एक O = O द्विआबंध उपस्थित हैं। O – O एकल तथा द्विआबंधों की सामान्य आबंध लंबाइयाँ क्रमशः 148 pm तथा 121 pm है। प्रयोग द्वारा ज्ञात होता है कि O_3 अणु में दोनों O – O आबंधों की लंबाई एक समान 128 pm होती है। अतः O_3 के अणु में ऑक्सीजन-ऑक्सीजन आबंध, एकल तथा द्विआबंधों का मध्यवर्ती है। अतः उपर्युक्त लूइस संरचनाओं I तथा II में से कोई भी एक संरचना O_3 अणु को निरूपित नहीं कर सकती।

O_3 जैसे अणुओं की वास्तविक संरचना को स्पष्ट करने के लिए अनुनाद संकल्पना (Resonance Concept) को प्रस्तावित किया गया। **इस कल्पना के अनुसार जब किसी अणु को केवल एक लूइस संरचना द्वारा निरूपित नहीं किया जा सके, तो समान ऊर्जा, नाभिकों की समान स्थितियों तथा समान आबंधी एवं अनाबंधी इलेक्ट्रॉन युग्मों वाली कई संरचनाएँ विहित (Canonical) संरचनाओं के रूप में लिखी जाती हैं।** इन विहित संरचनाओं का अनुनाद संकर (Resonance Hybrid) अणु की वास्तविक स्थिति को निरूपित करता है। अतः O_3 की उपर्युक्त दो संरचनाएँ (I व II) उसकी विहित संरचनाएँ हैं तथा उनका संकरित रूप (संरचना III) उसकी वास्तविक संरचना को निरूपित करता है। अनुनाद को दो सिरों वाले तीर द्वारा दर्शाया जाता है। कार्बोनेट आयन तथा कार्बन डाइऑक्साइड अणु अनुनाद संरचना के दो अन्य उदाहरण हैं।

उदाहरण 4.3

CO_3^{2-} आयन की संरचना की व्याख्या अनुनाद द्वारा कीजिए।

हल

कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के मध्य दो एकल आबंध तथा एक द्वि-आबंध वाली लूइस-संरचना कार्बोनेट आयन की वास्तविक संरचना को निरूपित करने के लिए अपर्याप्त है, क्योंकि इसके अनुसार तीन कार्बन-ऑक्सीजन आबंधों की लंबाई भिन्न होनी चाहिए। परंतु प्रायोगिक परिणामों के अनुसार कार्बोनेट आयन के तीनों कार्बन-ऑक्सीजन आबंधों की लंबाई समान होती है। अत: कार्बोनेट आयन की वास्तविक संरचना को निम्नलिखित तीन विहित संरचनाओं (I, II, तथा III) के अनुनाद संकर के रूप में दर्शाया जा सकता है–

चित्र 4.4 CO_3^{2-} के अणु की संरचना I, II ओर III तीन विहित संरचनाएँ

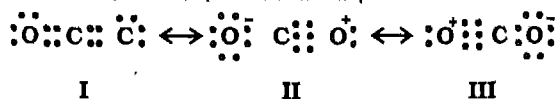
उदाहरण 4.4

CO_2 अणु की संरचना की व्याख्या करें।

हल

CO_2 के अणु में कार्बन-ऑक्सीजन आबंध की लंबाई का प्रायोगिक मान 115 pm है। सामान्य कार्बन-ऑक्सीजन द्वि-आबंध (C = O) तथा कार्बन-ऑक्सीजन त्रिआबंध (C ≡ O) की लंबाइयाँ क्रमश: 121 pm तथा 110 pm हैं। CO_2 में कार्बन-ऑक्सीजन आबंध की लंबाई (115 pm), (C = O) तथा (C ≡ O) की सामान्य लंबाइयों के बीच होती है। इससे यह स्पष्ट होता है कि CO_2 अणु की वास्तविक संरचना को केवल एक लूइस संरचना के आधार पर प्रदर्शित नहीं किया जा सकता। अत: यह आवश्यक हो जाता है कि इसके लिए एक से अधिक लूइस संरचनाएँ लिखी जाएँ तथा CO_2 की संरचना को इन विहित संरचनाओं (I, II तथा III) के संकर के रूप में प्रदर्शित किया जाए।

:Ö::C::Ö: ↔ :Ö: C::: O: ↔ :O:::C:Ö:

I II III

चित्र 4.5 CO_2 अणु में अनुनाद संरचनाएँ I, II, तथा III तीन विहित संरचनाओं को दर्शाते हैं।

सामान्य रूप से यह कहा जा सकता है कि

- अनुनाद अणु को स्थायित्व प्रदान करता है, क्योंकि अनुनाद संकर की ऊर्जा किसी भी विहित संरचना की ऊर्जा से कम होती है।
- अनुनाद के कारण आबंधों के लक्षण औसत मान प्राप्त करते हैं। इस प्रकार O_3 अणु में ,अनुनाद संकर रूप III की ऊर्जा, केनानिकल रूप I तथा II की ऊर्जा के मान से भी कम होती है।

अनुनाद संकल्पना से संबंधित कई भ्रांतियाँ हैं, जिनका निवारण आवश्यक है। आपको स्मरण रहे कि–

- वास्तव में विहित संरचनाओं का कोई अस्तित्व नहीं होता है।
- ऐसा नहीं होता कि अणु कुछ समय के लिए किसी विहित संरचना के रूप में उपस्थित रहता है, जबकि अन्य समय किसी दूसरी विहित संरचना को अपनाता है।
- विहित संरचनाओं में चलावयवों (कीटो तथा इनॉल) के मध्य पाए जाने वाले साम्य जैसा कोई साम्य नहीं होता है।
- वास्तविक रूप में अणु की केवल एक संरचना होती है, जो विहित संरचनाओं की अनुनाद संकर होती है। उसे केवल एक लूइस संरचना द्वारा प्रदर्शित नहीं किया जा सकता है।

4.3.6 आबंध-ध्रुवणता

किसी आबंध का सौ प्रतिशत आयनिक या सहसंयोजी होना एक आदर्श स्थिति है। परंतु वास्तव में कोई भी आबंध या यौगिक पूर्ण रूप से सहसंयोजी या आयनिक नहीं होता है। यहाँ तक कि दो हाइड्रोजन परमाणुओं के बीच बनने वाले सहसंयोजी आबंध की प्रकृति भी आंशिक रूप से आयनिक होती है।

जब सह संयोजी आबंध दो समान परमाणुओं के बीच, (जैसे– H_2, O_2, Cl_2, N_2 तथा F_2) बनता है, तब संयोजी इलेक्ट्रॉन युग्म दोनों परमाणुओं द्वारा समान रूप से आकर्षित होता है। इसके परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉन युग्म दो समान नाभिकों के ठीक मध्य में उपस्थित होता है। इस प्रकार प्राप्त आबंध 'अध्रुवीय सहसंयोजी आबंध' कहलाता है। इसके विपरित HF जैसे विषम परमाणुक अणु में दो परमाणुओं के बीच संयोजित इलेक्ट्रॉन युग्म फ्लुओरीन की ओर विस्थापित हो जाता है, क्योंकि फ्लुओरीन की विद्युत् ऋणात्मकता हाइड्रोजन की अपेक्षा अधिक होती है। इस प्रकार निर्मित H–F आबंध एक ध्रुवीय सहसंयोजक आबंध है।

ध्रुवण के कारण ऐसे अणु में द्विध्रुव आघूर्ण (Dipole Moment) उत्पन्न हो जाता है। द्विध्रुव को आवेश के मान तथा धनात्मक और ऋणात्मक आवेशों के बीच की दूरी के गुणनफल के रूप में परिभाषित किया जाता है। इसे सामान्यत: ग्रीक शब्द 'μ' द्वारा दर्शाया जाता है। इसे निम्नलिखित समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है–

डच रसायनज्ञ पीटर डिबाए को सन् 1936 में उनके X-किरणों के विवर्तन तथा द्विध्रुव आघूर्ण से संबंधित उनके कार्य के लिए नोबेल पुरस्कार दिया गया। उनको सम्मानित करने के लिए द्विध्रुव आघूर्ण के मान को डिबाए मात्रक में दिया जाता है।

द्विध्रुव आघूर्ण (μ) = आवेश (Q) × आवेश पृथक्करण की दूरी (r)

द्विध्रुव आघूर्ण को सामान्यत: डिबाए (Debye) मात्रक (D) के रूप में व्यक्त किया जाता है।

$$1D = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

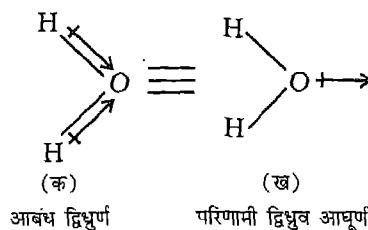
जहाँ पर C कुलॉम तथा m मीटर है।

इसके अलावा द्विध्रुव आघूर्ण एक सदिश राशि है। इसे एक छोटे तीर द्वारा दर्शाया जाता है, जिसका पुच्छल सिरा धनात्मक केंद्र पर स्थित होता है तथा अग्र सिरा ऋणात्मक केंद्र की ओर उन्मुख रहता है। उदाहरण के लिए– HF में द्विध्रुव आघूर्ण को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

$$\overset{+\!\!\longrightarrow}{\text{H—}\ddot{\text{F}}\text{:}}$$

इलेक्ट्रॉन घनत्व में बदलाव को क्रॉस तीर ($+\!\!\longrightarrow$) द्वारा लूइस संरचना के ऊपर लिखा जाता है।

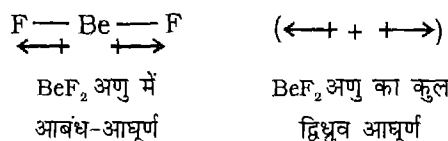
बहुपरमाणुक अणुओं में द्विध्रुव आघूर्ण केवल आबंधों के अपने द्विध्रुव, जिन्हें 'आबंध आघूर्ण' कहा जाता है, पर ही निर्भर नहीं करता, अपितु यह विभिन्न आबंधों की स्थानिक व्यवस्था पर भी निर्भर करता है। ऐसे में द्विध्रुव अणु के विभिन्न आबंधों के द्विध्रुव आघूर्ण अणु के विभिन्न आबंधों के द्विध्रुव आघूर्णों का सदिश-योग (Vector sum) होता है। उदाहरण के लिए– जल के अणु, जिसकी आकृति बंकित होती है, के दो O – H आबंध 104.5° के कोण पर होते हैं। इस अणु में कुल द्विध्रव आघूर्ण का मान 6.17×10^{-30} Cm [ID = 3.33564 × 10^{-30} Cm] होता है, जो दो O—H आबंधों के द्विध्रुवों के आघूर्णों के सदिश-योग से प्राप्त होता है।

(क) आबंध द्विध्रुर्ण (ख) परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण

कुल द्विध्रुव आघूर्ण, $\mu = 1.85$ D

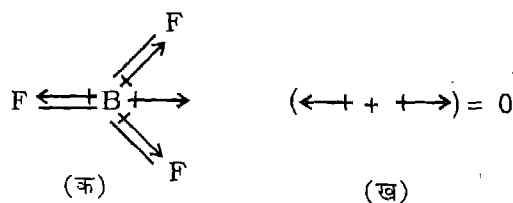
$$= 1.85 \times 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C m}$$
$$= 6.17 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

BeF_2 के लिए द्विध्रुव आघूर्ण का मान शून्य होता है। ऐसा इसलिए होता है कि इस अणु में दो समान आबंध द्विध्रुव विपरीत दिशा में होते हैं तथा एक दूसरे के प्रभाव को समाप्त (Cancel) कर देते हैं।

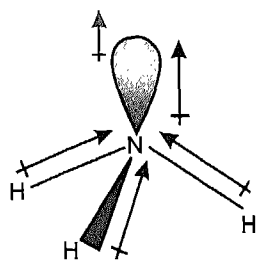
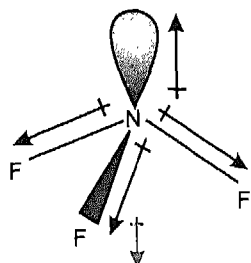
F — Be — F ($\longleftarrow\!\!+$ + $+\!\!\longrightarrow$)

BeF_2 अणु में आबंध-आघूर्ण — BeF_2 अणु का कुल द्विध्रुव आघूर्ण

BF_3 जैसे चतुष्क परमाणुवीक अणु में द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है, यद्यपि इस अणु में B – F आबंध 120° के कोण पर होते हैं इस अणु में दो आबंध-आघूर्णों के समान तथा विपरीत दिशा में होता है। इसके फलस्वरूप तीनों आबंध-आघूर्णों का कुल सदिश-योग शून्य के बराबर होता है।

($\longleftarrow\!\!+$ + $+\!\!\longrightarrow$) = 0

(क) (ख)

BF_3 अणु (क) आबंध द्विध्रुव का निरूपण (ख) परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण का निरूपण

आइए, NH_3 तथा NF_3 के अणुओं का एक रोचक उदाहरण लें। दोनों अणुओं की पिरामिडीय आकृति होती है, जिनसे नाइट्रोजन के परमाणु पर एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होता है। हालाँकि फ्लुओरीन, विद्युत् ऋणात्मकता नाइट्रोजन की अपेक्षा अधिक होती है, परंतु NH_3 का परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण (4.9×10^{-30} Cm) NF_3 के द्विध्रुव आघूर्ण (0.80×10^{-30} Cm) की अपेक्षा अधिक होता है। ऐसा इसलिए है कि NH_3 में नाइट्रोजन परमाणु पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म का कक्षक द्विध्रुव आघूर्ण तीन N – F आबंधों के द्विध्रुव-आघूर्णों के परिणामी द्विध्रुव-आघूर्ण की विपरीत दिशा में

होता है। कक्षक द्विध्रुव आघूर्ण एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण N – F आबंध-आघूर्णों के परिणामी द्विध्रुव-आघूर्ण के प्रभाव को कम करता है। इसके फलस्वरूप NF_3 के अणु का द्विध्रुव आघूर्ण कम होता है।

NH_3 में परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण $= 4.90 \times 10^{-30}$ Cm

NF_3 में परिणामी द्विध्रुव-आघूर्ण $= 0.80 \times 10^{-30}$ C m

कुछ अणुओं के द्विध्रुव आघूर्णों को सारणी 4.5 में दिया गया है।

जिस प्रकार सहसंयोजी आबंध में आंशिक आयनिक लक्षण होता है, उसी प्रकार आयनिक आबंध में भी आंशिक सहसंयोजी लक्षण होता है। आयनिक आबंधों के आंशिक सहसंयोजी लक्षण की विवेचना फाजान्स (Fajans) ने निम्नलिखित नियमों के अनुसार की–

- धनायन के आकार के घटने तथा ऋणायन के आकार के बढ़ने पर आयनिक आबंध के सहसंयोजी लक्षण में वृद्धि होती है।
- धनायन तथा ऋणायन पर आवेश की मात्रा बढ़ने से आयनिक आबंध के सहसंयोजी लक्षण में वृद्धि होती है।
- समान आकार तथा आवेश के धनायनों में से उस धनायन की ध्रुवण-क्षमता अपेक्षाकृत अधिक होती है, जिसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्षार तथा क्षारीय मृदा धातुओं के धनायनों के उत्कृष्ट गैस विन्यास $ns^2 np^6$ की अपेक्षा संक्रमण धातुओं के अनुरूप $(n-1) d^n ns^0$ होता है।

धनायन, ऋणायन के इलेक्ट्रॉनीय आवेश को आकर्षित कर उसे ध्रुवित करता है। फलत: उनके मध्य आवेश की मात्रा बढ़ती है। यह प्रक्रिया सहसंयोजी आबंध निर्माण के अनुरूप है, जिसमें दो नाभिकों के मध्य इलेक्ट्रॉनीय आवेश घनत्व में वृद्धि होती है। धनायन की ध्रुवण-क्षमता, ऋणायन की ध्रुवता तथा ऋणायन के ध्रुवण की मात्रा इत्यादि वे कारक हैं, जो सम्मिलित रूप से किसी आयनिक आबंध की सहसंयोजकता के प्रतिशत को निर्धारित करते हैं।

सारणी 4.5 कुछ चयनित अणुओं के द्विध्रुव-आघूर्ण

अणु का प्रकार (AB)	उदाहरण	द्विध्रुव-आघूर्ण	आकृति
	HF	1.78	रैखिक
	HCl	1.07	रैखिक
	HBr	0.79	रैखिक
	HI	0.38	रैखिक
	H_2	0	रैखिक
(AB_2)			
	H_2O	1.85	मुड़ा
	H_2S	0.95	मुड़ा
	CO_2	0	रैखिक
(AB_3)			
	NH_3	1.47	त्रिसमनताक्ष-पिरामिड
	NF_3	0.23	त्रिसमनताक्ष-पिरामिड
	BF_3	0	त्रिसमनताक्ष-समतल
(AB_4)			
	CH_4	0	चतुष्फलकीय
	$CHCl_3$	1.04	चतुष्फलकीय
	CCl_4	0	चतुष्फलकीय

4.4 संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत

जैसा पहले बताया गया है, लूइस अवधारणा अणुओं की आकृति की व्याख्या में असमर्थ है। वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत सहसंयोजी आकृति को समझने के लिए एक सरल कार्यविधि उपलब्ध कराता है। यह विधि सर्वप्रथम सन् 1940 में सिजविक तथा पॉवेल (Sidgwick and Powell) ने परमाणुओं के संयोजकता कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच प्रतिकर्षण अन्योग्य क्रियाओं के आधार पर प्रतिपादित की थी। इस विधि को नाइहोम तथा गिलेस्पी (Nyholm and Gillespie) ने सन् 1957 में और अधिक विकसित तथा संशोधित किया।

वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत की मूलभूत धारणाएँ हैं–

- अणु की आकृति, केंद्रीय परमाणु के आसपास उपस्थित संयोजीकोश इलेक्ट्रॉन युग्मों (संयोजित अथवा असंयोजित) की संख्या पर निर्भर करती है।
- केंद्रीय परमाणु के संयोजकता कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्म एक-दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं, क्योंकि उनके इलेक्ट्रॉन अभ्र (Electron Cloud) पर ऋणात्मक आवेश होता है।
- ये इलेक्ट्रॉन युग्म त्रिविम में उन स्थितियों में अवस्थित होने का प्रयत्न करते हैं, जिसके फलस्वरूप उनमें प्रतिकर्षण कम से कम हो। इस स्थिति में उनके मध्य अधिकतम दूरी होती है।
- संयोजकता-कोश को एक गोले के रूप में माना जाता है तथा इलेक्ट्रॉन युग्म गोलीय (Spherical) सतह पर एक दूसरे से अधिकतम दूरी पर स्थित होते हैं।
- बहुआबंध को एक एकल इलेक्ट्रॉन युग्म के रूप में तथा इस बहुआबंध के दो या तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों को एकल सुपर युग्म समझा जाता है।
- यदि अणु को दो या अधिक अनुनाद संरचनाओं द्वारा दर्शाया जा सके, तो इस स्थिति में वी. एस. ई. पी. आर मॉडल ऐसी प्रत्येक संरचना पर लागू होता है।

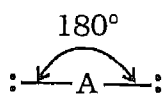
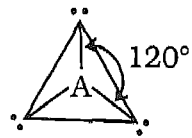
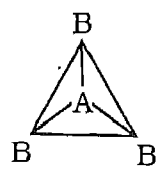
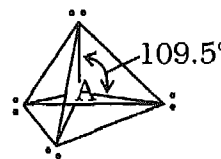
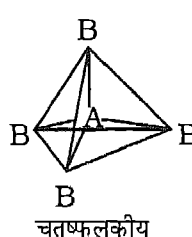
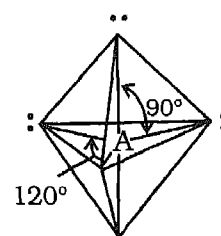
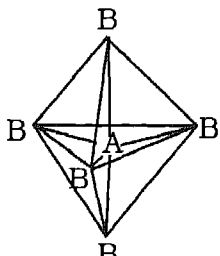
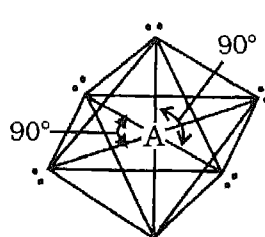
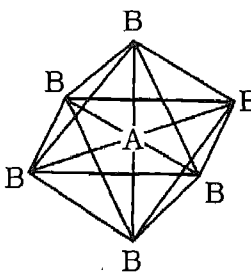
इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रियाएँ निम्नलिखित क्रम में घटती हैं–

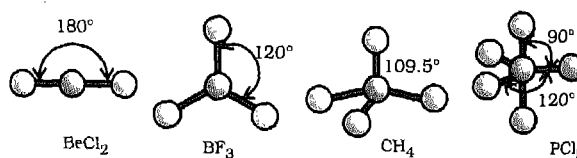
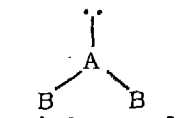
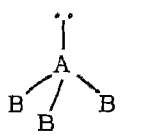
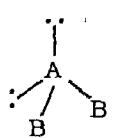
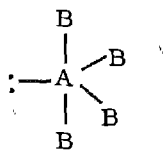
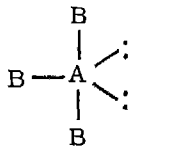
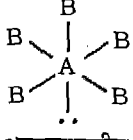
एकाकी युग्म - एकाकी युग्म > एकाकी युग्म - आबंधी युग्म >
(lp) (lp) (lp) (lp)
> आबंधी युग्म - आबंधी युग्म
(bp) (bp)

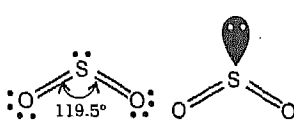
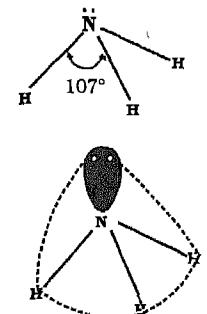
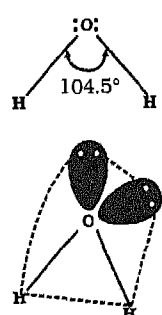
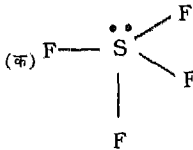
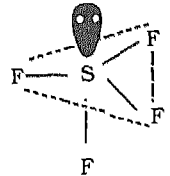
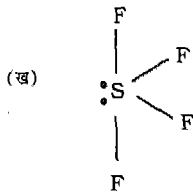
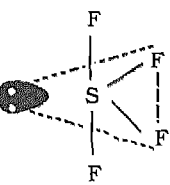
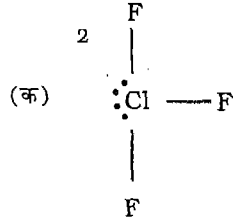
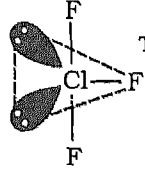
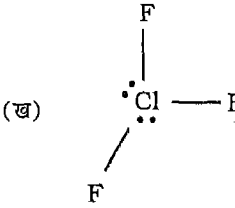
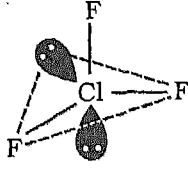
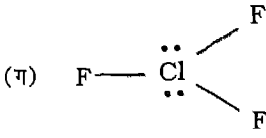
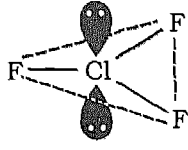
नाईहोम तथा गिलेस्पी ने इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्मों तथा आबंधी युग्मों के महत्त्वपूर्ण अंतरों की व्याख्या करते हुए वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल में सुधार किया। एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म केंद्रीय परमाणु पर स्थानगत (Localised) होते हैं, जबकि प्रत्येक आबंधी युग्म दो परमणुओं के बीच सहभाजित होता है। अतः किसी अणु में आबंधी इलेक्ट्रॉन युग्म की अपेक्षा एकाकी युग्म अधिक स्थान घेरते हैं। इसके फलस्वरूप एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच एकाकी युग्म-आबंधी युग्म तथा आबंधी युग्म-आबंधी युग्म की अपेक्षा अधिक प्रतिकषर्ण होता है। इन प्रतिकर्षण-प्रभावों के कारण अणु की संभावित आकृति में भिन्नता होती है तथा अणु के आबंध कोणों में भी अंतर आ जाता है।

वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल की सहायता से अणुओं की ज्यामितीय आकृतियों का पूर्वानुमान लगाने के लिए अणुओं को दो श्रेणियों में बाँटा जाता है–

(i) वे अणु, जिनके केंद्रीय परमाणु पर कोई भी एकाकी युग्म उपस्थित नहीं होता है।

(ii) वे अणु, जिनके केंद्रीय परमाणु पर एक या एक से अधिक एकाकी युग्म उपस्थित होते हैं।

सारणी 4.6 में एकाकी युग्मरहित केंद्रीय परमाणु A के चारों ओर इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था तथा AB प्रकार के कुछ अणुओं अथवा आयनों की ज्यामितियाँ दर्शाई गई हैं। सारणी 4.7 में कुछ उन सरल अणुओं तथा आयनों की ज्यामिति दी गई है, जिनके केंद्रीय परमाणु पर एक या एक से अधिक एकाकी युग्म उपस्थित होते हैं। सारणी 4.8 अणुओं की ज्यामिति में विरूपण (Distortion) की व्याख्या करती है।

जैसा सारणी 4.6 में दर्शाया गया है, AB_2, AB_3, AB_4, AB_5, तथा AB_6 प्रकार के यौगिकों के अणुओं में केंद्रीय परमाणु A की चारों ओर इलेक्ट्रॉन युग्मों तथा B परमाणुओं की व्यवस्था क्रमशः इस प्रकार है– रैखिक, त्रिकोणीय समतल, चतुष्फलकीय, त्रिफलकीय-द्विपिरामिडी तथा अष्टफलकीय। इस प्रकार की ज्यामितियाँ BF_3 (AB_3), CH_4 (AB_4) तथा PCl_5 (AB_5) अणुओं द्वारा दर्शाई जाती हैं। इन अणुओं की ज्यामितियों को गेंद-डंडी (Ball-stick) मॉडलों द्वारा नीचे प्रदर्शित किया गया है–

चित्र 4.8 बिना एकाकी युग्म वाले केंद्रीय परमाणु युक्त अणुओं की आकृतियाँ

सारणी 4.6 एकाकी युग्मरहित केंद्रित परमाणु युक्त अणुओं की ज्यामिति

इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या	इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था	आणविक ज्यामिति	उदाहरण
2	180° :—A—: रैखीय	B—A—B रैखीय	$BeCl_2$, $HgCl_2$
3	120° त्रिकोणीय समतली	त्रिकोणीय समतली	BF_3
4	109.5° चतुष्फलकीय	चतुष्फलकीय	CH_4, NH_4^+
5	90°, 120° त्रिकोणीय द्विपिरामिडी	त्रिकोणीय द्विपिरामिडी	PCl_5
6	90°, 90° अष्टफलकीय	अष्टफलकीय	SF_6

* धूसर रेखाओं का उपयोग केवल संपूर्ण आकृति को दर्शाने के लिए किया गया है; ये आबंधों को नहीं दर्शाती हैं।

सारणी 4.7 कुछ सरल अणुओं/आयनों की आकृतियाँ (ज्यामिति), जिनके केंद्रीय परमाणु पर एक या एक से अधिक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित हैं।

अणु के प्रकार	आबंधी युग्मों की संख्या	एकाकी युग्मों की संख्या	इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था	आकृति	उदाहरण
AB_2E	2	1	त्रिकोणीय समतली	मुड़ी हुई	SO_2, O_3
AB_3E	3	1	चतुष्फलकीय	त्रिकोणीय पिरामिडी	NH_3
AB_2E_2	2	2	चतुष्फलकीय	मुड़ी हुई	H_2O
AB_4E	4	1	त्रिकोणीय द्विपिरामिडी	ढेंकुली	SF_4
AB_3E_2	3	2	त्रिकोणीय द्विपिरामिडी	T-आकृति	ClF_3
AB_5E	5	1	अष्टफलकीय	वर्ग-पिरामिडी	BrF_5
AB_4E_2	4	2	अष्टफलकीय	वर्ग समतली	XeF_4

सारणी 4.8 आबंधी-युग्म तथा एकाकी युग्म वाले कुछ अणुओं की आकृति

अणु के प्रकार	आबंधी युग्मों की संख्या	एकाकी युग्मों की संख्या	इलेक्ट्रॉनों की व्यवस्था	आकृति	धारित आकृति की व्याख्या
AB_2E	4	1	S, O, O, 119.5°	मुड़ी हुई	सैद्धांतिक तौर पर इसकी आकृति त्रिकोणीय समतली होनी चाहिए, परंतु वास्तव में यह अणु मुड़ा हुआ अथवा V-आकृति का होता है। इसका कारण यह है कि एकाकी युग्म-आबंधी युग्म के बीच प्रतिकर्षण, आबंधी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षण युग्म आबंधी युग्म प्रतिकर्षण की अपेक्षा कहीं अधिक होता है। फलस्वरूप आबंध कोण का मान 120° से घटकर 119.5° हो जाता है।
AB_3E	3	1	N, H, H, H, 107°	त्रिकोणीय पिरामिडी	यदि एकाकी युग्म के स्थान पर आबंधी -युग्म होता, तो अणु की आकृति चतुष्फलकीय होती, परंतु यहाँ एक एकाकी युग्म उपस्थित है। इसलिए एकाकी युग्म-आबंधी युग्म के बीच प्रतिकर्षण के कारण (जो आबंधी युग्म-आबंधी युग्म की अपेक्षा) अधिक होता है। आबंधी युग्मों के बीच आबंध कोण 109-5° से घटकर 107° हो जाता है।
AB_2E_2	2	2	O, H, H, 104.5°	मुड़ी हुई	यदि सभी इलेक्ट्रॉन युग्म-आबंधी युग्म होते, तो अणु की आकृति चतुष्फलकीय होती, परंतु दो एकाकी युग्मों की उपस्थिति के कारण इसका आकार विकृत चतुष्फलकीय या कोणीय मुड़ाहुआ होता है। इसका कारण यह है कि एकाकी युग्म-एकाकी युग्म प्रतिकर्षण आबंधी युग्म-आबंधी युग्म की अपेक्षा अधिक होता है। इस प्रकार, आबंध कोण 109.5° से घटकर 104.5° रह जाता है।

अणु प्रकार	आबंधी युग्मों की संख्या	एकाकी युग्मों की संख्या	इलेक्ट्रॉनों की व्यवस्था	आकृति	धारित आकृति की व्याख्या
AB_4E	4	1	(क) (ख)	ढेंकुली	आकृति (क) में युग्म अक्षीय स्थिति में है। इस कारण इस आकृति में 90° पर तीन एकाकी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षण होते हैं, परंतु ज्यामिति (ख) में एकाकी युग्म विषुवतीय स्थिति में है और इस स्थिति में 90° पर केवल दो एकाकी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षण होते हैं। इसलिए ज्यामिति (ख) अधिक स्थायी है। (ख) में दी गई आकृति को विभिन्न नाम दिए गए हैं, जैसे– विकृत चतुष्फलक, वलित (Folded) वर्ग अथवा ढेंकुली।
AB_3E_2	3	2	(क) (ख) (ग)	T-आकृति	ज्यामिति (क) में एकाकी युग्म विषुवतीय स्थिति में उपस्थित हैं। इसलिए इस ज्यामिति में एकाकी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षण अन्य ज्यामितियों जिनमें एकाकी युग्म अक्षीय स्तिथि में है की तुलना में कम होती हैं। इसलिए ज्यामिति (क) सबसे स्थायी है। अतः ClF_3 की संरचना T-आकृति की है।

वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल की सहायता से अनेक अणुओं, विशेष रूप से p-ब्लाक के तत्त्वों द्वारा निर्मित यौगिकों की ज्यामितियों का पूर्वानुमान सही रूप से लगाया जा सकता है। यहाँ तक कि संभावित संरचनाओं में ऊर्जा का अंतर कम होने पर भी इसके द्वारा वास्तविक संरचना का पूर्वानुमान सफलतापूर्वक लगाया जा सकता है। आण्विक ज्यामिति पर 'इलेक्ट्रॉन युग्म' प्रतिकर्षण के प्रभाव के विषय में वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल का सैद्धांतिक आधार स्पष्ट नहीं है। इस विषय में अभी भी शंकाएँ उठाई जाती हैं फलतः यह विवेचन का विषय बना हुआ है।

4.5 संयोजकता आबंध सिद्धांत

जैसा आप जानते हैं लूइस अवधारणा से अणुओं की संरचनाओं को लिखने में सहायता मिलती है, परंतु रासायनिक आबंध बनने की व्याख्या करने में यह असमर्थ है। उक्त अवधारणा यह भी स्पष्ट नहीं करती कि अणुओं की आबंध वियोजन ऊर्जाएँ (Bond Dissociation Energies) तथा आबंध लंबाइयाँ जैसे– H_2 (435.8 kJ mol^{-1}, 74 pm) और F_2(150.6 kJ mol^{-1}, 42 pm) भिन्न क्यों हैं, जबकि दोनों ही अणुओं में

संबंधित परमाणुओं के बीच एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के फलस्वरूप एकल सहसंयोजी आबंध बनता है। यह मॉडल बहुपरमाणुक अणुओं की आकृतियों की विभिन्नता पर भी प्रकाश नहीं डालता।

इसी प्रकार वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत सरल अणुओं की आकृति के बारे में जानकारी देता है, परंतु यह उनकी व्याख्या नहीं कर सकता था। इसका उपयोग भी सीमित है। इन कमियों को दूर करने के लिए दो महत्त्वपूर्ण सिद्धांतों का प्रतिपादन किया गया है, जो क्वांटम यांत्रिकी (Quantum Mechanical) सिद्धांत पर आधारित हैं। ये सिद्धांत है– संयोजकता आबंध सिद्धांत तथा अणु-कक्षक सिद्धांत (Molecular Orbital Theory)।

संयोजकता आबंध सिद्धांत को सर्वप्रथम हाइटलर तथा लंडन (Heitler and London) ने सन् 1927 में प्रस्तुत किया था, जिसका विकास पॉलिंग (Pauling) तथा अन्य वैज्ञानिकों ने बाद में किया। इस सिद्धांत का विवेचन परमाणु कक्षकों, तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों (इकाई 2), परमाणु कक्षकों के अतिव्यापन और संकरण तथा विचरण (Variation) एवं अध्यारोपण (Superposition) के सिद्धांतों के ज्ञान पर आधारित है। इन सभी पहलुओं के परिपेक्ष्य में संयोजकता आबंध सिद्धांत का गूढ़ विवेचन इस पुस्तक की विषय-वस्तु से बाहर है। अत: इस सिद्धांत का वर्णन केवल गुणात्मक दृष्टि से तथा गणित का उपयोग किए बिना ही किया जाएगा। आइए, प्रारंभ में सरलतम अणु, (H_2) के विरचन पर विचार करते हैं।

मान लीजिए कि हाइड्रोजन के दो परमाणु A व B, जिनके नाभिक क्रमश: N_A व N_B हैं तथा उनमें उपस्थित इलेक्ट्रॉनों को e_A और e_B द्वारा दर्शाया गया है, एक दूसरे की ओर बढ़ते हैं। जब ये दो परमाणु एक दूसरे से अत्यधिक दूरी पर होते हैं, तब उनके बीच कोई अन्योन्य क्रिया नहीं होती। ज्यों-ज्यों दोनों परमाणु एक-दूसरे के पास आते जाते हैं, त्यों-त्यों उनके बीच आकर्षण तथा प्रतिकर्षण बल उत्पन्न होते जाते हैं।

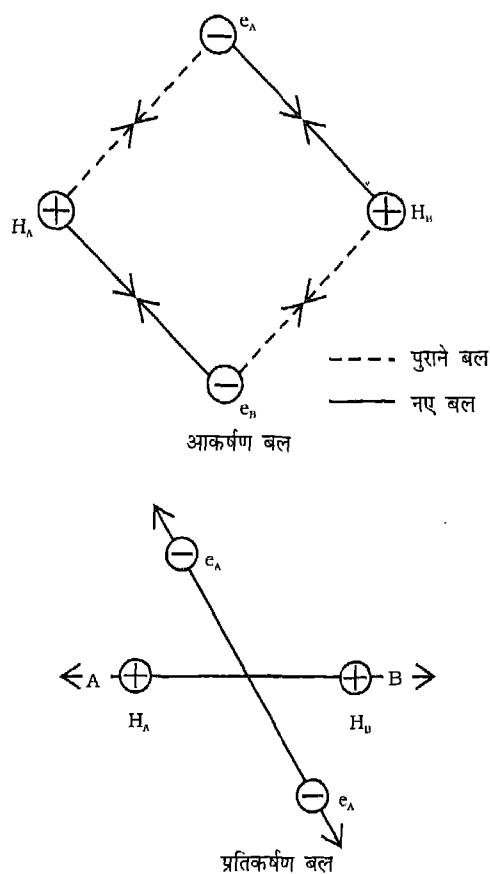
आकर्षण बल निम्नलिखित में उत्पन्न होते हैं–

(i) एक परमाणु के नाभिक तथा उसके इलेक्ट्रॉनों के बीच $N_A - e_A$, $N_B - e_B$

(ii) एक परमाणु के नाभिक तथा दूसरे परमाणु के इलेक्ट्रॉनों के बीच $N_A - e_B$, $N_B - e_A$

इसी प्रकार प्रतिकर्षण बल निम्नलिखित में उत्पन्न होते हैं–

(i) दो परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनों के बीच $e_A - e_B$ तथा

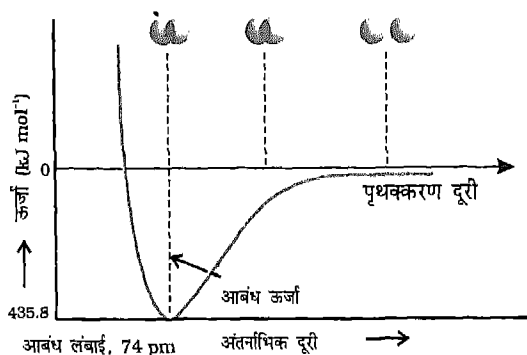
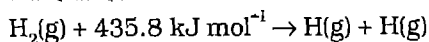
(ii) दो परमाणुओं के नाभिकों के बीच $N_A - N_B$।

चित्र 4.7 H_2 अणु के विरचन में आकर्षण तथा प्रतिकर्षण बल

आकर्षण बल दोनों परमाणुओं को एक-दूसरे के पास लाते हैं, जबकि प्रतिकर्षण बल उन्हें दूर करने का प्रयास करते हैं (चित्र 4.7)।

प्रायोगिक तौर पर यह पाया गया है कि नए आकर्षण बलों का मान नए प्रतिकर्षण बलों के मान से अधिक होता है। इसके परिणाम- स्वरूप दोनों परमाणु एक-दूसरे के करीब आते हैं तथा उनकी स्थितिज ऊर्जा कम हो जाती है। अंतत: ऐसी स्थिति है, नेट आकर्षण बल तथा प्रतिकर्षण बल के बराबर हो जाता है और निकाय की ऊर्जा न्यून स्तर पर पहुँच जाती है। इस अवस्था में हाइड्रोजन के परमाणु 'आबंधित' कहलाते हैं और एक स्थायी अणु बनाते हैं, जिसकी आबंध लंबाई 74 pm होती है।

चूँकि हाइड्रोजन के दो परमाणुओं के बीच आबंध बनने पर ऊर्जा मुक्त होती है, इसलिए हाइड्रोजन अणु दो पृथक् परमाणुओं की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है। इस प्रकार मुक्त ऊर्जा **'आबंध एंथैल्पी'** कहलाती है। यह चित्र 4.8 में दिए गए

आरेख में न्यूनतम के संगत होती है। विलोमत: H_2 के एक मोल अणुओं के वियोजन के लिए 435.8 kJ ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

$$H_2(g) + 435.8\ kJ\ mol^{-1} \rightarrow H(g) + H(g)$$

चित्र 4.8: H_2 अणु के विरचन के लिए H परमाणुओं के बीच अंतरानाभिक दूरी की सापेक्ष स्थितिज ऊर्जा का आरेख, आरेख में न्यूनतम ऊर्जा स्थिति H_2 की सर्वाधिक स्थायी अवस्था दर्शाती है।

4.5.1 कक्षक अतिव्यापन अवधारणा

हाइड्रोजन अणु के विरचन में इस अवस्था में न्यूनतम ऊर्जा अवस्था प्राप्त होती है। इस अवस्था में दो परमाणु इतने करीब हो जाते हैं कि उनके परमाणु-कक्षक आंशिक रूप से अंतरभेदन 'परमाणु-कक्षक अतिव्यापन' कहलाता है। इसके परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉन संयुग्मित होते हैं। अतिव्यापन की सीमा सहसंयोजी आबंध की प्रबलता को निर्धारित करती है। सामान्यत: अधिक अतिव्यापन दो परमाणुओं के बीच प्रबल आबंध बनाने से संबंधित है। इस प्रकार, कक्षक अतिव्यापन अवधारणा के अनुसार दो परमाणुओं के बीच सहसंयोजी आबंध का बनना संयोजकता कक्ष में उपस्थित विपरीत चक्रण (Spin) वाले इलेक्ट्रॉनों के संयुग्मन के परिणामस्वरूप होता है।

4.5.2 आबंधों के दिशात्मक गुणधर्म

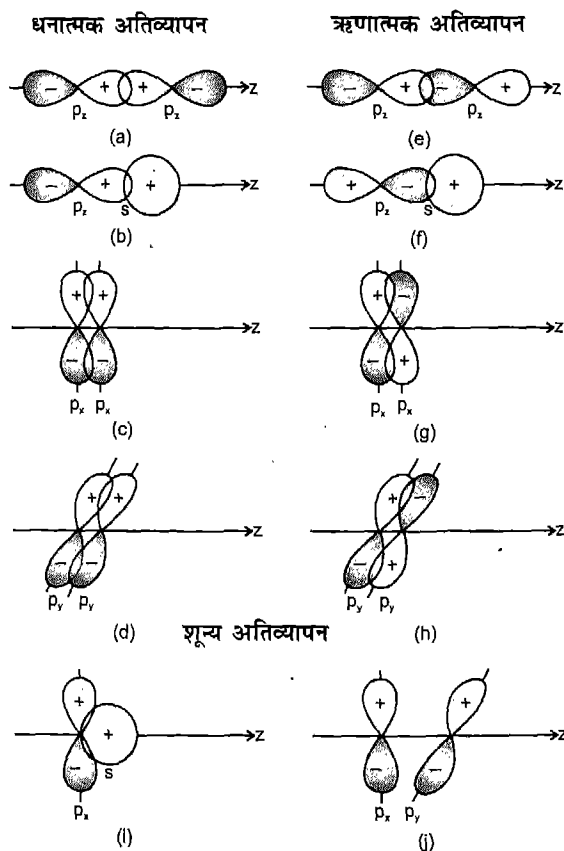
जैसा आप जानते हैं, सहसंयोजी आबंध का बनना मुख्यत: परमाणु कक्षकों के अतिव्यापन पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिए– हाइड्रोजन के दो परमाणुओं के संयोजन में उनके 1s कक्षकों के अतिव्यापन द्वारा H_2 अणु का निर्माण होता है।

CH_4, NH_3 तथा H_2O जैसे बहुपरमाणुक अणुओं में आबंध बनने के साथ-साथ अणु की ज्यामिति भी महत्त्वपूर्ण होती है। उदाहरण के लिए– CH_4 के अणु की आकृति चतुष्फलकीय क्यों होती है और HCH आबंध कोण का मान 109°28' क्यों होता है? अथवा NH_3 अणु की आकृति पिरामिडी क्यों होती है?

'संयोजकता आबंध सिद्धांत' के आधार पर CH_4, NH_3 H_2O आदि बहुपरमाणुक अणुओं में आबंध विरचन तथा उनके दिशात्मक गुणों को परमाणु कक्षकों के संकरण तथा अतिव्यापन की सहायता से स्पष्ट किया जा सकता है।

4.5.3 परमाणु कक्षकों का अतिव्यापन

जब दो परमाणु पास आते हैं, तब उनके कक्षकों में अतिव्यापन होता है। यह अतिव्यापन कक्षकों के गुणों के अनुसार धनात्मक, ऋणात्मक या शून्य हो सकता है। s तथा p परमाणु कक्षकों की विभिन्न अवस्थाएँ, जिनके फलस्वरूप धनात्मक या ऋणात्मक या शून्य अतिव्यापन होता है, चित्र 4.9 में दर्शाई गई हैं।

सहसंयोजी आबंध के विरचन के मुख्य कारक के रूप में अतिव्यापन की कसौटी समनाभिकीय विषमनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं तथा बहुपरमाणुक अणुओं पर समान रूप से

चित्र 4.9 s तथा p परमाणु कक्षकों के धनात्मक, ऋणात्मक तथा शून्य अतिव्यापन

लागू होता है। इसके अतिरिक्त CH_4, NH_3 तथा H_2O जैसे बहुपरमाणुक अणुओं की आकृतियों को संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर स्पष्ट करना आवश्यक है। हम जानते हैं कि CH_4, NH_3 तथा H_2O अणुओं की आकृति क्रमशः चतुष्फलकीय, पिरामिडी तथा मुड़ी हुई होती है। अतः यह जानना रोचक होगा कि क्या इन ज्यामितीय आकृतियों को कक्षक-अतिव्यापन के आधार पर स्प्ष्ट किया जा सकता है।

आइए, सर्वप्रथम हम मैथेन (CH_4) के अणु पर विचार करते हैं। तलस्थ अवस्था (Ground State) में कार्बन का इलेक्ट्रॉन विन्यास [He] $2s^2\,2p^2$ है, जो उत्तेजित अवस्था में [He] $2s^1\,2p_x^1\,2p_y^1\,2p_z^1$ हो जाता है। इसके उत्तेजन के लिए आवश्यक ऊर्जा की पूर्ति संकरित कक्षकों तथा हाइड्रोजन के बीच अतिव्यापन के फलस्वरूप मुक्त अतिरिक्त ऊर्जा से होती है। कार्बन के चार परमाणु कक्षक, जिनमें से प्रत्येक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होता है, चार हाइड्रोजन परमाणुओं के एक-एक इलेक्ट्रॉनयुक्त $1s$ कक्षकों के साथ अतिव्यापन कर सकते हैं। परंतु इस प्रकार निर्मित चार C – H आबंध समरूप नहीं होंगे। कार्बन के तीन $2p$ कक्षकों के मध्य 90° का कोण होने के कारण इन कक्षकों द्वारा निर्मित आबंधों के बीच HCH कोण का मान भी 90° होगा, अर्थात् तीन C – H आबंध एक-दूसरे के साथ 90° का कोण बनाएँगे। कार्बन का $2s$ कक्षक तथा H का $1s$ कक्षक गोलीय सममित का होने के कारण किसी भी दिशा में अतिव्यापन कर सकता है। अतः चौथे C – H आबंध की दिशा अनिश्चित होगी। यह निरूपण CH_4 की वास्तविक आकृति से मेल नहीं खाता है, जिसमें चारों HCH कोण चतुष्फलकीय होते हैं तथा प्रत्येक का मान 109.5° होता है। इससे स्पष्ट होता है कि केवल कक्षकों के अतिव्यापन के आधार पर CH_4 के आबंधों के दिशात्मक गुणों को स्पष्ट नहीं किया जा सकता है। इन्हीं तर्कों के आधार पर NH_3 तथा H_2O अणुओं में HNH तथा HOH कोणों के मान 90° होने चाहिए, जो वास्तविक तथ्यों के अनुरूप नहीं है। NH_3 तथा H_2O में वास्तविक आबंध कोण क्रमशः 107° तथा 104.5° होते हैं।

4.5.4 अतिव्यापन के प्रकार तथा सहसंयोजी आबंध की प्रकृति

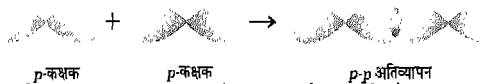
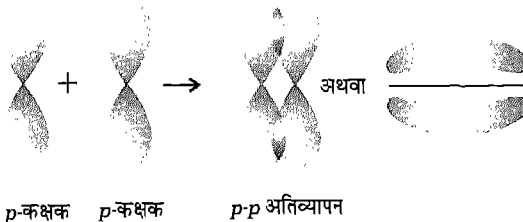
कक्षकों के अतिव्यापन के प्रकार के आधार पर सहसंयोजी आबंध के दो प्रकार होते हैं–

(i) सिग्मा (σ) आबंध तथा (ii) पाई (π) आबंध

(i) सिग्मा (σ) आबंध– इस प्रकार का सहसंयोजी आबंध, आबंधी कक्षकों के अंतर्नाभिकीय अक्ष पर सिरेवार (Head on) अतिव्यापन या अक्षीय (axial) अतिव्यापन कहते हैं। इस प्रकार का आबंध, परमाणवक कक्षकों के निम्नलिखित में से किसी एक प्रकार के संयोजन द्वारा प्राप्त किए जा सकते हैं–

- ***s–s* अतिव्यापन–** इस प्रकार के संयोजन में दो अर्ध-भृत (Half Filled) *s*-कक्षक अंतर्नाभिकीय अक्ष पर अतिव्यापन करते हैं, जैसा नीचे दिखाया गया है–

- ***s-p* अतिव्यापन–** इस प्रकार का अतिव्यापन एक परमाणु की अर्ध-भृत *s*-कक्षक तथा दूसरे परमाणु का अर्ध-भृत *p*-कक्षक के बीच होता है।

- ***p-p* अतिव्यापन–** इस प्रकार का अतिव्यापन दो परमाणुओं के अर्ध-भृत *p*-कक्षकों के बीच होता है।

(ii) पाई (π आबंध)– पाई आबंध के बनने के आण्विक कक्षक इस प्रकार अतिव्यापन करते हैं कि उनके अक्ष एक दूसरे के समांतर तथा अंतर्नाभिकीय कक्ष से लंबवत होते हैं। इस प्रकार पार्श्व अतिव्यापन के फलस्वरूप निर्मित कक्षक में परमाणुओं के तल के ऊपर तथा नीचे दो प्लेटनुमा आवेशित अभ्र होते हैं।

4.5.5 सिग्मा तथा पाई आबंधों की प्रबलता

मूलतः आबंध की प्रबलता अतिव्यापन की सीमा पर निर्भर करती है। सिग्मा आबंध में कक्षकों का अतिव्यापन अधिक होता है। इसलिए सिग्मा आबंध, पाई आबंध (जिसमें कम अतिव्यापन होता है) की तुलना में अधिक प्रबल होता है। इसके अलावा यह जानना भी महत्त्वपूर्ण है कि दो परमाणुओं के बीच पाई आबंध कभी अकेला नहीं पाया जाता है। यह सदैव सिग्मा आबंध के साथ ही होता है। यह सदैव उन अणुओं में पाया जाता है, जिनमें द्विआबंध या त्रिआबंध उपस्थित होते हैं।

4.6 संकरण

CH_4, NH_3, H_2O जैसे बहुपरमाणुक अणुओं की विशिष्ट ज्यामितीय आकृतियों को स्पष्ट करने के लिए पॉलिंग ने परमाणु कक्षकों के संकरण का सिद्धांत प्रस्तावित किया। पॉलिंग के अनुसार परमाणु कक्षक संयोजित होकर समतुल्य कक्षकों का समूह बनाते हैं। इन कक्षकों को **संकर कक्षक** कहते हैं। आबंध विरचन में परमाणु शुद्ध कक्षकों के स्थान पर संकरित कक्षकों का प्रयोग करते हैं। इस परिघटना को हम **संकरण** कहते हैं। लगभग समान ऊर्जा वाले कक्षकों के आपस में मिलकर ऊर्जा के पुनर्वितरण द्वारा समान ऊर्जा तथा आकार वाले कक्षकों को बनाने की प्रक्रिया को **संकरण** कहते हैं। उदाहरण के लिए– कार्बन का एक 2*s* कक्षक तथा तीन 2*p* कक्षक संकरण द्वारा चार नए sp^3 संकर कक्षक बनाते हैं।

संकरण के महत्त्वपूर्ण लक्षण– संकरण के मुख्य लक्षण इस प्रकार हैं–

1. संकर कक्षकों की संख्या संकरण की प्रक्रिया में भाग लेने वाले कक्षकों की संख्या के बराबर होती है।
2. संकर कक्षक सदैव समान ऊर्जा तथा आकार के होते हैं।
3. संकर कक्षक स्थायी आबंध बनाने में शुद्ध कक्षकों की अपेक्षा अधिक सक्षम होते हैं।
4. संकर कक्षक स्थायी व्यवस्था पाने के लिए त्रिविम में विशिष्ट दिशाओं में निर्देशित होते हैं। इसलिए संकरण का प्रकार अणु की ज्यामिति दर्शाता है।

संकरण की मुख्य परिस्थितियाँ

(i) परमाणु के संयोजकता कक्ष के कक्षक संकरित होते हैं।

(ii) संकरित होने वाले कक्षकों की ऊर्जा लगभग समान होनी चाहिए।

(iii) संकरण के लिए इलेक्ट्रॉन का उत्तेजन आवश्यक नहीं है।

(iv) यह आवश्यक नहीं है कि केवल अर्ध-भृत कक्षक ही संकरण में भाग लें। कभी-कभी संयोजकता कक्ष के पूर्ण-भृत तथा खाली कक्षक भी संकरित हो सकते हैं।

4.6.1 संकरण के प्रकार

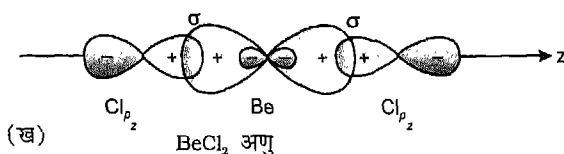
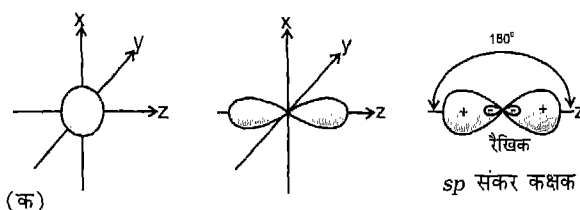
s, *p* तथा *d* कक्षकों के संकरण निम्नलिखित प्रकार के होते हैं–

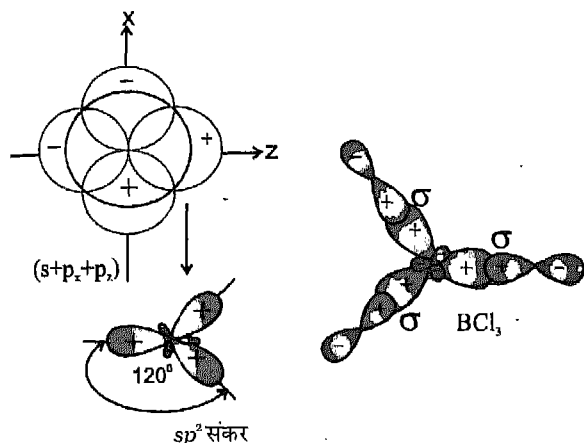
(I) *sp* संकरण इस प्रकार के संकरण में एक *s* तथा एक *p* कक्षक संकरित होकर दो समान *sp* संकर कक्षकों का निर्माण करते हैं। *z*-अक्ष पर संकरण कक्षकों को पाने हेतु, *sp* संकरण के लिए *s* तथा p_z कक्षक उपयुक्त होते हैं। प्रत्येक *sp* संकर कक्षक में 50% *s*-लक्षण तथा 50% *p*-लक्षण होता है। यदि किसी अणु में केंद्रीय परमाणु के संयोजकता कक्ष के कक्षक *sp* संकरित होते हैं तथा दो परमाणुओं से आबंध बनाते हैं, तो अणु की रैखिक ज्यामिति होती है। इस प्रकार के संकरण को 'विकर्ण संकरण' भी कहते हैं।

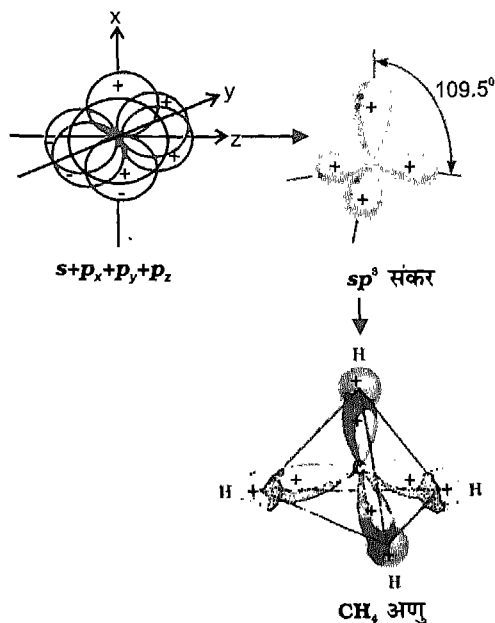
sp संकर कक्षकों के दो उभरे हुए धन लोब (पालि) तथा अत्यंत छोटे ऋण लोब विपरीत दिशाओं में *z*-अक्ष की ओर दृष्ट होते हैं। इसके कारण प्रभावी अतिव्यापन होता है, जिसके फलस्वरूप प्रबलतर आबंध निर्मित होते हैं।

sp संकरण वाले अणुओं के उदाहरण

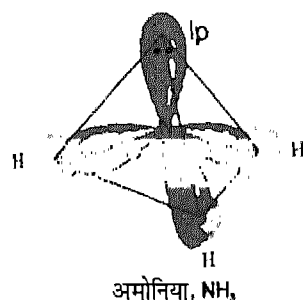
$BeCl_2$– तलस्थ अवस्था में Be का इलेक्ट्रॉनी विन्यास $1s^2$ $2s^2$ होता है। उत्तेजित अवस्था में एक 2*s* इलेक्ट्रॉन रिक्त 2*p* कक्षक में Be की द्वि-संयोजकता के कारण प्रोन्नत (Promote) हो जाता है। एक 2*s* कक्षक तथा एक 2*p* कक्षक संकरित होकर दो *sp* संकर कक्षक बनाते हैं। ये 180° का कोण बनाते हैं। प्रत्येक *sp* संकर कक्षक क्लोरीन के 2*p* कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा दो Be – Cl सिग्मा आबंध बनाते हैं। इसे चित्र 4.10 में दर्शाया गया है।

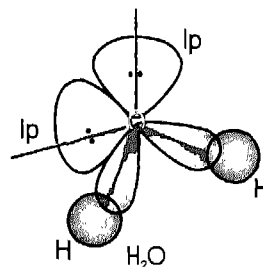
(II) sp^2 संकरण– संकरण के इस प्रकार में एक *s* कक्षक तथा दो *p* कक्षक संकरित होकर तीन समान sp^2 संकर कक्षकों का निर्माण करते हैं। उदाहरण के लिए– BCl_3 के अणु में केंद्रीय बोरॉन परमाणु की तलस्थ अवस्था विन्यास $1s^2$ $2s^2$ $2p^1$ होता है। उत्तेजित अवस्था में एक 2*s* इलेक्ट्रॉन रिक्त 2*p* कक्षक में प्रोन्नत हो जाता है, जिसके परिणामस्वरूप बोरॉन में तीन अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं। तीन (एक 2*s*

चित्र 4.10 (क) s तथा p कक्षकों द्वारा sp संकर कक्षकों का निर्माण
(ख) $BeCl_2$ रैखिक अणु का विरचन

तथा दो 2*p*) कक्षक संकरित होकर तीन sp^2 संकर कक्षक बनाते हैं। तीन संकर कक्षक त्रिकोणीय समतली व्यवस्था में होते हैं तथा क्लोरीन परमाणुओं के 2*p* कक्षकों से अतिव्यापन द्वारा तीन B – Cl आबंध बनाते हैं। इसलिए BCl_3 (चित्र 4.11) अणु की त्रिकोणीय समतली ज्यामिति होती है, जिसमें Cl-B-Cl आबंध कोण 120° का होता है।

चित्र 4.11: sp^2 संकर कक्षकों तथा BCl_3 अणु का निर्माण

(III) sp^3 संकरण– इस प्रकार के संकरण की व्याख्या CH_4 अणु के उदाहरण द्वारा की जा सकती है। इसमें सहसंयोजी कक्ष के एक s कक्षक तथा p कक्षकों के संकरण से चार sp^3 संकर कक्षक बनते हैं। ये कक्षक समान ऊर्जा तथा आकार के होते हैं। प्रत्येक sp^3 कक्षक में 25% s-लक्षण तथा 75% p-लक्षण होता है। sp^3 संकरण द्वारा प्राप्त चार sp^3 संकर कक्षक चतुषफलक के चार कोनों की ओर होते हैं। जैसा चित्र 4.12 में दर्शाया गया है, sp^3 संकर कक्षकों के बीच कोण का मान 109.5° होता है।

चित्र 4.12 कार्बन के s, p_x, p_y और p_z परमाणु कक्षकों के सम्मिश्रण से sp^3 संकर कक्षकों का निर्माण तथा CH_4 का विरचन।

NH_3 तथा H_2O की संरचनाओं की व्याख्या भी sp^3 संकरण द्वारा की जा सकती है। NH_3 में नाइट्रोजन परमाणु का तलरूप अवस्था इलेक्ट्रॉनी विन्यास $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ होता है। sp^3 संकर कक्षकों में तीन sp^3 संकर कक्षकों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है, जबकि चौथे sp^3 संकर में एक एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म होता है। नाइट्रोजन के तीन sp^3 संकर कक्षक तीन हाइड्रोजन परमाणुओं के 1s कक्षकों के साथ अतिव्यापन द्वारा तीन N–H आबंध निर्मित करते हैं। हम जानते हैं कि एकांकी युग्म तथा आबंधी युग्म के बीच आबंधी युग्म की अपेक्षा प्रतिकर्षण आबंधी युग्म अधिक होता है। इसके परिणाम स्वरूप NH_3 के अणु में आबंध कोण 109.5° से घटकर 107° हो जाता है। ऐसे अणु की ज्यामिति विकृत होकर पिरामिडी हो जाती है, जैसा चित्र 4.13 में दर्शाया गया है।

जल के अणु में ऑक्सीजन परमाणु के चार संयोजकता कक्ष, कक्षक (एक 2s तथा तीन 2p) sp^3 संकरण द्वारा चार sp^3 संकर कक्षक बनाते हैं। इनमें से दो संकर कक्षकों में

चित्र 4.13 NH_3 अणु का बनना

एक-एक युग्म होता है। ये चार sp^3 संकर कक्षक चतुष्टफलकीय ज्यामिति प्राप्त करते हैं, जिसमें दो कोनों पर हाइड्रोजन परमाणु आबंधित होते हैं तथा अन्य दो कोनों पर एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होते हैं। इस अणु में आबंध कोण 109.5° से घटकर 104.5° हो जाता है (चित्र 4.14) तथा अणु V-आकृति अथवा कोणीय ज्यामिति ग्रहण करता है।

चित्र 4.14: H_2O अणु का बनना

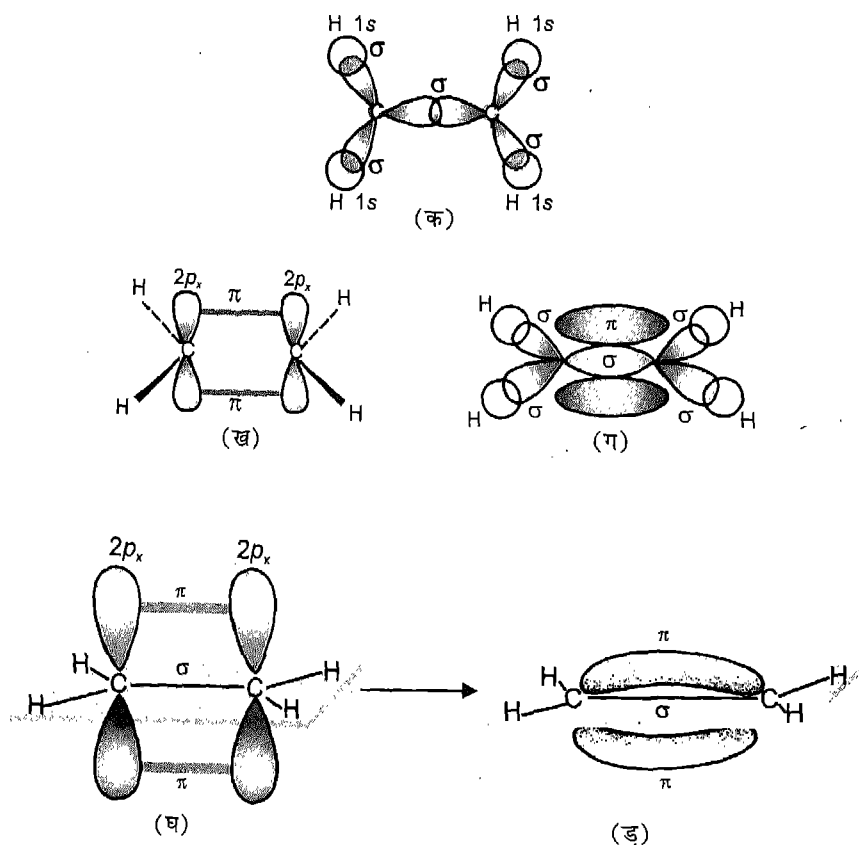
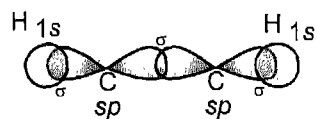
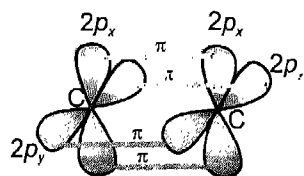
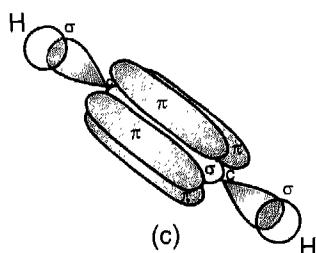
4.6.2 sp^3, sp^2 तथा sp संकरण के अन्य उदाहरण

C_2H_6 अणु में sp^3 संकरण– इथेन के अणु में कार्बन के दोनों कार्बन sp^3 संकरित होते हैं। कार्बन परमाणु के चार sp^3 संकर कक्षकों में परमाणु से एक, अन्य कार्बन परमाणु के एक sp^3 संकर कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा $sp^3 - sp^3$ सिग्मा आबंध बनाते हैं, जबकि प्रत्येक कार्बन परमाणु के अन्य तीन sp^3 संकर कक्षक हाइड्रोजन परमाणुओं के $1s$ कक्षकों के साथ sp^3–s सिग्मा आबंध बनाते हैं। इसके परिणामस्वरूप इथेन में C – C आबंध लंबाई 154 pm और C–H आबंध लंबाई 109 pm होती है।

C_2H_4 में sp^2 संकरण– एथीन अणु के बनने में कार्बन परमाणु का एक sp^2 संकर कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा C – C सिग्मा आबंध बनाता है, जबकि प्रत्येक कार्बन परमाणु के अन्य दो sp^2 संकर कक्षक हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ $sp^2 - s$ सिग्मा आबंध बनाते हैं। एक कार्बन परमाणु का असंकरित कक्षक $2p_x$ अथवा $2p_y$ दूसरे कार्बन परमाणु के समान कक्षक के साथ पार्श्व (Sidewise) अतिव्यापन द्वारा दुर्बल π आबंध बनाता है जिसमें कार्बन तथा हाइड्रोजन परमाणुओं के तल के ऊपर तथा नीचे समान इलेक्ट्रॉन अभ्र होता है।

इस प्रकार एथीन अणु में C–C के मध्य एक sp^2–sp^2 संकरित कक्षकों में सिग्मा (σ) आबंध तथा एक पाई (π) आबंध (जिसकी लंबाई 134 pm होती है, जो p-कक्षकों के मध्य होता है) संकरण में प्रयोग नही होते एवं अणु के तल के लंबवत होते हैं। C–H आबंध में (sp^2-s) सिग्मा (σ) आबंध की लंबाई 108 pm होती है एवं H–C–H एवं H–C–C आबंध कोण क्रमश: 117.6° 121° होता है।

एथीन अणु में सिग्मा (σ) एवं पाई (π) आबंधों का बनना चित्र 4.15 में दर्शाया गया है।

C_2H_2 में sp संकरण– इथाइन अणु के बनने में दोनों कार्बन परमाणु sp संकरण दर्शाते हैं। उनपर दो–दो असंकरित ($2p_y$ तथा $2p_x$) कक्षक होते हैं।

चित्र 4.15 एथीन में सिग्मा तथा π- आबंधों का बनना

चित्र 4.16 एथाइन में सिग्मा तथा पाई-आबंधों का बनना

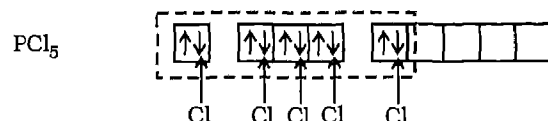
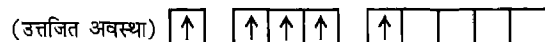
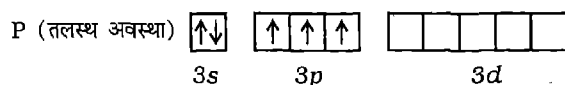
एक कार्बन परमाणु का sp संकर कक्षक दूसरे कार्बन परमाणु के sp संकर कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा C – C सिग्मा आबंध बनाता है। बचे हुए संकर कक्षक हाइड्रोजन के अर्ध-भृत 1s कक्षकों से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा सिग्मा आबंध बनाते हैं। दोनों कार्बन परमाणुओं पर उपस्थित दो-दो असंकरित कक्षक पार्श्व अतिव्यापन द्वारा दो पाई-आबंध बनाते हैं। इस प्रकार इथाइन में दो कार्बन परमाणुओं के बीच उपस्थित त्रि-आबंध, एक सिग्मा तथा दो पाई आबंधों से बना होता है, जैसा चित्र 4.16 में दर्शाया गया है।

4.6.3 d-कक्षकों वाले तत्त्वों में संकरण

तृतीय आवर्त तत्त्वों में s तथा p कक्षकों के साथ-साथ d कक्षक भी उपस्थित होते हैं। इन d कक्षकों की ऊर्जा 3s 3p एवं 4s, 4p कक्षकों की ऊर्जा के समतुल्य होती है। 3p और 4s कक्षकों की ऊर्जा में अधिक अंतर होने के कारण 3p, 3d एवं 4s कक्षकों का संकरण संभव नहीं है।

s, p तथा d कक्षकों के संकरण के मुख्य प्रकारों को यहाँ नीचे सारांश में दिया गया है–

अणु/आयन की आकृति	संकरण का प्रकार	परमाण्विक कक्षक	उदाहरण
वर्ग-समतली	dsp^2	d+s+p(2)	$[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Pt(Cl)_4]^{2-}$
त्रिकोणीय द्विपिरामिडी	sp^3d	s+p(3)+d	PF_5, PCl_5
वर्ग पिरामिडि	dsp^3	d+s+p(3)	BrF_5, $XeOF_4$
अष्टफलकीय	sp^3d^2 d^2sp^3	s+p(3)+d(2) d(2)+s+p(3)	SF_6, $[CrF_6]^{3-}$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

(i) PCl_5 का बनना (sp^3d संकरण)– फॉस्फोरस परमाणु (Z = 15) की तलस्थ अवस्था इलेक्ट्रॉनी विन्यास को नीचे दर्शाया गया है। फॉस्फोरस की आबंध निर्माण परिस्थितियों में 3s कक्षक से एक इलेक्ट्रॉन अयुग्मित होकर रिक्त $3d_z^2$ कक्षक में प्रोन्नत हो जाता है। इस प्रकार फॉस्फोरस की उत्तेजित अवस्था के विन्यास को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

पाँच क्लोरीन परमाणुओं द्वारा प्रदत्त इलेक्ट्रॉन युग्मों द्वारा भरे गए sp^3d संकरित कक्षक

इस प्रकार पाँच कक्षक (एक s, तीन p तथा एक d कक्षक) संकरण के लिए उपलब्ध होते हैं। इनके संकरण द्वारा पाँच sp^3d संकर कक्षक प्राप्त होते हैं, जो त्रिकोणीय द्वि-पिरामिड के पाँच कोनों की ओर उन्मुख होते हैं, जैसा चित्र 4.17 में दर्शाया गया है।

चित्र 4.17 PCl_5 अणु की त्रिकोणीय द्वि-पिरामिडी ज्यामिति

यहाँ यह ध्यान देने योग्य बात है कि त्रिकोणीय द्विपिरामिडी ज्यामिति में सभी आबंध कोण बराबर नहीं होते हैं। PCl_5 में फॉस्फोरस के पाँच sp^3d संकर कक्षक क्लोरीन परमाणुओं के अर्ध-भृत कक्षकों से अतिव्यापन द्वारा पाँच P – Cl सिग्मा-आबंध बनाते हैं। इनमें से तीन P – Cl आबंध एक तल में होते हैं तथा परस्पर 120° का कोण बनाते हैं। इन्हें 'विषुवतीय आबंध, (Equatorial) कहते हैं। अन्य दो P – Cl आबंध क्रमश: विषुवतीय तल के ऊपर और नीचे होते हैं तथा तल से 90° का कोण बनाते हैं। इन्हें अक्षीय आबंध (Axial) कहते हैं। चूँकि अक्षीय आबंध इलेक्ट्रॉन युग्मों में विषुवतीय आबधी-युग्मों से अधिक प्रतिकर्षण अन्योन्यक्रियाएँ होती हैं, अत: ये आबंध विषुवतीय आबंधों से लंबाई में कुछ अधिक तथा प्रबलता में कुछ कम होते हैं। इसके परिणामस्वरूप PCl_5 अत्यधिक क्रियाशील होता है।

(ii) SF_6 का बनना (sp^3d^2 संकरण)– SF_6 में केंद्रीय सल्फर परमाणु की तलस्थ अवस्था इलेक्ट्रॉन विन्यास $3s^2 3p^4$ है। उत्तेजित अवस्था में उपलब्ध छ: कक्षक, अर्थात् एक s, तीन p तथा d कक्षक अर्ध-भृत होते हैं। ये संकरण द्वारा छ: sp^3d^2 संकर बनाते हैं, जो एक समअष्टफलक के छ: कोणों की ओर प्रक्षिप्त होते हैं। ये संकर कक्षक फ्लुओरीन परमाणुओं के अर्ध-भृत कक्षकों से अतिव्यापन द्वारा छ: S – F सिग्मा आबंध बनाते हैं। इस प्रकार SF_6 अणु की एक समअष्टफलकीय ज्यामिति होती है, जैसा चित्र 4.18 में दर्शाया गया है।

चित्र 4.18: SF_6 अणु की अष्टफलकीय ज्यामिति

4.7 आण्विक कक्षक सिद्धांत

आण्विक कक्षक सिद्धांत एफ. हुंड तथा आर.एस. मुलिकन द्वारा सन् 1932 में विकसित किया गया। इस सिद्धांत के मुख्य लक्षण निम्नलिखित हैं–

(i) जिस प्रकार परमाणु में इलेक्ट्रॉन विभिन्न परमाणु कक्षकों में उपस्थित रहते हैं, उसी प्रकार अणु में इलेक्ट्रॉन विभिन्न आण्विक कक्षकों में उपस्थित रहते हैं।

(ii) आण्विक कक्षक तुल्य ऊर्जाओं एवं उपयुक्त सममिति परमाणु कक्षकों के संयोग से बनते हैं।

(iii) परमाणु कक्षक में कोई इलेक्ट्रॉन केवल एक ही नाभिक के प्रभाव में रहता है, जबकि आण्विक कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉन दो या दो से अधिक नाभिकों द्वारा प्रभावित होता है। यह संख्या अणु में परमाणुओं की संख्या पर निर्भर करती है। इस प्रकार परमाणु कक्षक एकलकेंद्रीय होता है, जबकि आण्विक कक्षक बहुकेंद्रीय होता है।

(iv) बने हुए आण्विक कक्षकों की संख्या संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की संख्या के बराबर होती है। जब दो परमाणु कक्षकों को मिलाया जाता है, तो दो आण्विक कक्षक प्राप्त होते हैं। इनमें से एक **'आबंधन आण्विक कक्षक'** और दूसरा **प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक** कहाजाता है।

(v) आबंधन आण्विक कक्षक की ऊर्जा कम होती है। अत: उसका स्थायित्व संगत प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक से अधिक होता है।

(vi) जिस प्रकार किसी परमाणु के नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉन प्रायिकता वितरण परमाणु कक्षक द्वारा दिया जाता है, उसी प्रकार किसी अणु में नाभिकों के समूह के चारों ओर इलेक्ट्रॉन प्रायिकता वितरण आण्विक कक्षक द्वारा दिया जाता है।

(vii) परमाणु कक्षकों की भाँति आण्विक कक्षकों को भी पाउली सिद्धांत तथा हुंड के नियम का पालन करते हुए ऑफबाऊ नियम के अनुसार भरा जाता है।

4.7.1 आण्विक कक्षकों का निर्माण : परमाणु-कक्षकों का रैखिक संयोग

जैसा आप जानते हैं, तरंग यांत्रिकी के अनुसार परमाणु कक्षक को एक तरंग फलन (ψ) के रूप में दर्शाया जा सकता है। यह फलन इलेक्ट्रॉन तरंग के आयाम (Amplitude) को दर्शाता है तथा इसे श्रोडिंगर समीकरण के हल द्वारा प्राप्त किया जाता है, परंतु एक से अधिक इलेक्ट्रॉन वाले निकाय के लिए श्रोडिंगर समीकरण का हल नहीं किया जा सकता। इसलिए आण्विक

कक्षक, जो अणुओं के लिए एक इलेक्ट्रॉन तरंग फलन है, को श्रोडिंगर समीकरण के हल से सीधे प्राप्त करना कठिन है। इस कठिनाई का निराकरण एक सन्निकट (Approximation) विधि के सहारे किया जाता है। इस विधि को 'परमाणु कक्षकों का रैखिक संयोग' (Linear Combination of Atomic Orbitals, **LCAO**) कहते हैं।

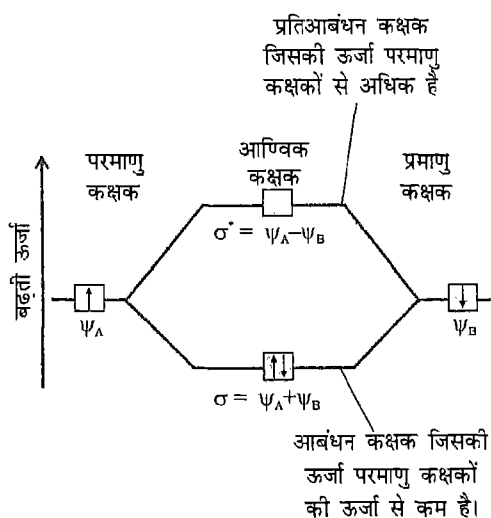
आइए, हम एक समनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणु, H_2 पर इस विधि का अनुप्रयोग करें। मान लें कि हाइड्रोजन अणु दो हाइड्रोजन परमाणुओं A तथा B से बना है। दोनों परमाणु एक समान ही हैं, केवल सुविधा के लिए उन्हें A तथा B से चिह्नित किया गया है। प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु की मूल अवस्था में उसके 1*s* कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन होता है। इन परमाणु कक्षकों को हम तरंग फलनों ψ_A तथा ψ_B द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं। गणितीय रूप से आण्विक कक्षकों को परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोग व्यक्तिगत परमाणु कक्षकों के तरंग फलनों ψ_A तथा ψ_B के योग या अंतर द्वारा किया जाता है, जैसा नीचे दर्शाया गया है।

$$\psi_{MO} = \psi_A \pm \psi_B$$

इस प्रकार दो आण्विक कक्षक σ तथा σ* प्राप्त होते हैं।

$\sigma = \psi_A + \psi_B$

$\sigma^* = \psi_A - \psi_B$

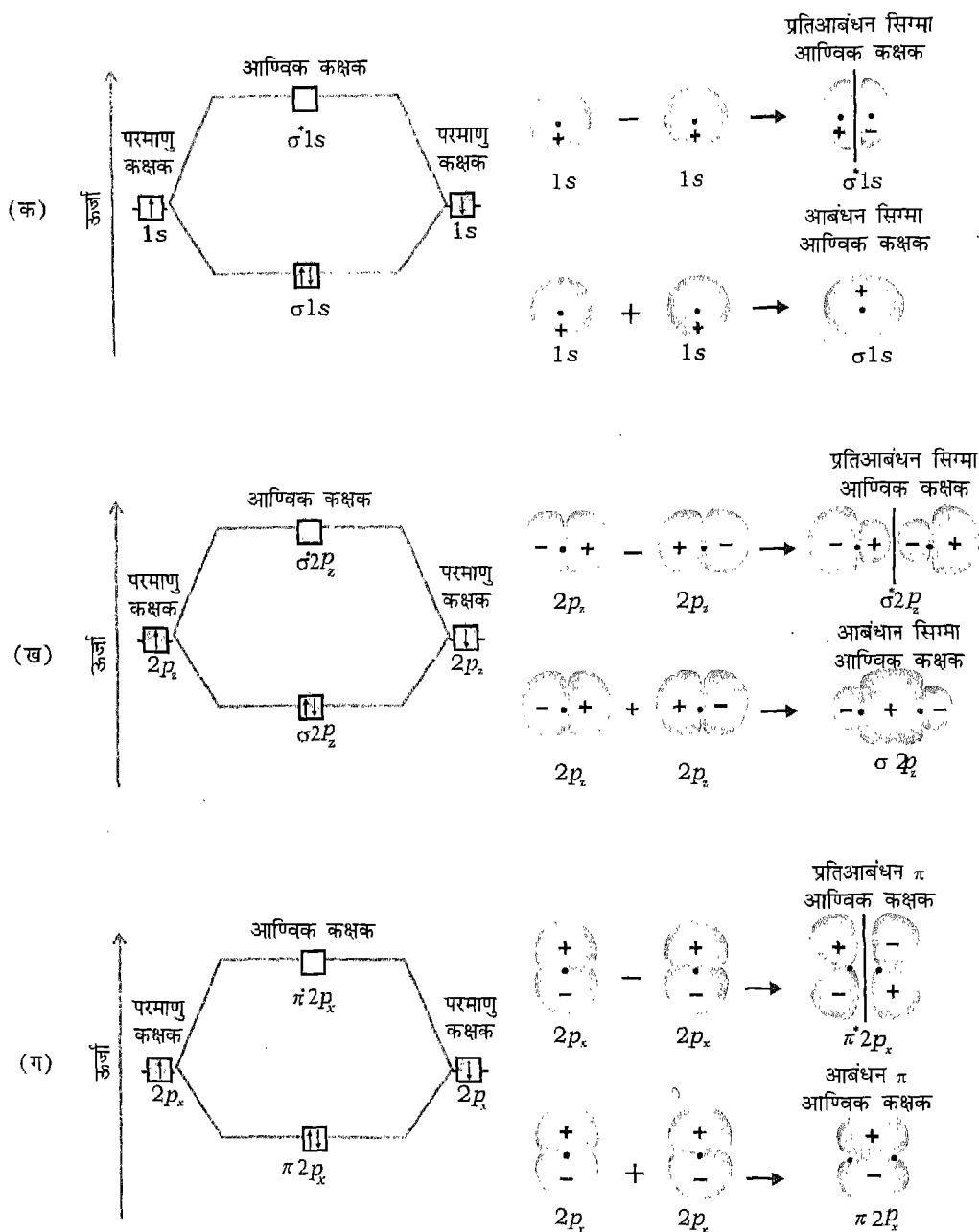
परमाणु कक्षकों के योग से बनने वाले आण्विक कक्षक σ को **आबंधन आण्विक कक्षक** तथा परमाणु कक्षकों के अंतर से बनने वाले आण्विक कक्षक, σ*, को '**प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक**' कहते हैं (चित्र 4.19)।

चित्र 4.19 दो परमाणु क्रमशः A तथा B पर केंद्रित परमाणु कक्षकों ψ_A तथा ψ_B के रैखिक संयोग से आबंधन (σ) तथा प्रतिआबंधन (σ) आण्विक कक्षकों का निर्माण।*

गुणात्मक तौर पर आण्विक कक्षकों का बनना संयोग करने वाले परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन तरंगों के रचनात्मक (Constructive) तथा विनाशी (Destructive) व्यतिकरण (Interference) के रूप में समझा जा सकता है। आबंधन आण्विक कक्षक के निर्माण में आबंधी परमाणुओं की दो इलेक्ट्रॉन तरंगें एक दूसरे को प्रबलित करती हैं, अर्थात् इनमें रचनात्मक व्यतिकरण होता है। दूसरी ओर प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक के निर्माण में ये इलेक्ट्रॉन तरंगें एक-दूसरे को निरस्त करती हैं, अर्थात् इनमें विनाशी व्यतिकरण होता है। इनके परिणामस्वरूप आबंधन आण्विक कक्षक में अधिकांश इलेक्ट्रॉन घनत्व आबंधित परमाणुओं के बीच अवस्थित होता है। नाभिकों के बीच प्रतिकर्षण बहुत कम होता है, जबकि प्रतिआबंधी आण्विक कक्षक में अधिकांश इलेक्ट्रॉन घनत्व दोनों नाभिकों के बीच के क्षेत्र से दूर अवस्थित होता है। वास्तव में दोनों नाभिकों के मध्य एक निस्पंद तल (Nodal Plane) होता हैं, जहाँ पर इलेक्ट्रॉन घनत्व शून्य होता है। अतः नाभिकों के बीच उच्च प्रतिकर्षण होता है। आबंधी आण्विक कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉन नाभिकों को परस्पर बांधे रखने की प्रवृत्ति रखते हैं। अतः ये अणु को स्थायित्व प्रदान करते हैं। इस प्रकार एक आबंधन आण्विक कक्षक उन परमाणु कक्षकों से सदैव कम ऊर्जा रखता है, जिनके संयोग से वह बनता है। इसके विपरीत प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक में इलेक्ट्रॉन अणु को अस्थायी कर देते हैं। इलेक्ट्रॉनों एवं नाभिकों के बीच आकर्षण इस कक्षक में इलेक्ट्रॉनों के बीच परस्पर प्रतिकर्षण से कम होता है और इससे ऊर्जा में सकल वृद्धि होती है।

यहाँ ध्यान देने योग्य बात यह है कि प्रतिआबंधन कक्षक की ऊर्जा संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जा से उतनी मात्रा में अधिक हो जाती है, जितनी मात्रा में आबंधन आण्विक कक्षक की ऊर्जा कम होती है। इस प्रकार दोनों आण्विक कक्षकों की कुल ऊर्जा वही रहती है, जो दो मूल परमाणु-कक्षकों की होती है।

4.7.2 परमाणु कक्षकों के संयोग की शर्तें

परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोग से आण्विक कक्षकों के निर्माण के लिए निम्नलिखित शर्तें अनिवार्य हैं–

1. **संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जा समान या लगभग समान होनी चाहिए।** इसका तात्पर्य यह है कि एक 1*s* कक्षक दूसरे 1*s* कक्षक से संयोग कर सकता है परंतु 2*s*

चित्र 4.20 (क) 1s परमाणु कक्षकों (ख) $2p_z$ परमाणु कक्षकों तथा (ग) $2p_x$ परमाणु कक्षकों के संयोगों से बने आबंधन एवं प्रतिआबंधन आण्विक कक्षकों की रूपरेखा तथा उनकी ऊर्जाएँ

कक्षक से नहीं, क्योंकि 2s कक्षक की ऊर्जा 1s कक्षक की ऊर्जा से कहीं अधिक होती है। यह सत्य नहीं है यदि परमाणु भिन्न प्रकार के हैं।

2. संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की आण्विक अक्ष के परितः समान सममिति होनी चाहिए। परिपाटी के अनुसार z-अक्ष को आण्विक अक्ष मानते हैं। यहाँ यह तथ्य महत्त्वपूर्ण है कि समान या लगभग समान ऊर्जा वाले परमाणु कक्षक केवल तभी संयोग करेंगे, जब उनकी सममिति समान है, अन्यथाः

नहीं। उदाहरणार्थ–$2p_z$ परमाणु-कक्षक दूसरे परमाणु के $2p_z$ कक्षक से संयोग करेगा, परंतु $2p_x$ या $2p_y$ कक्षकों से नहीं, क्योंकि उनकी सममितियाँ समान नहीं हैं।

3. संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों को अधिकतम अतिव्यापन करना चाहिए। जितना अधिक अतिव्यापन होगा, आण्विक कक्षकों के नाभिकों के बीच इलेक्ट्रॉन घनत्व उतना ही अधिक होगा।

4.7.3 आण्विक कक्षकों के प्रकार

द्वि-परमाणुक अणुओं के आण्विक कक्षकों को σ (सिग्मा), π (पाई), δ (डेल्टा) आदि द्वारा नामित किया जाता है। इस नामकरण में सिग्मा आण्विक कक्षक आबंध अक्ष के परितः सममित होते हैं, जबकि π आण्विक कक्षक सममित नहीं होते। उदाहरण के लिए– दो नाभिकों पर केंद्रित 1s कक्षकों का रैखिक संयोग दो आण्विक कक्षकों को उत्पन्न करता है। जो आबंध अक्ष के परितः सममित होते हैं। इन्हें σ_{1s} तथा σ_{1s^*} आण्विक कक्षक कहते हैं [(चित्र 4.20(अ)]। **यदि अंतरनाभिकीय अक्ष को z-दिशा में लिया जाए, तो यह देखा जा सकता है कि दो परमाणुओं के $2p_z$ कक्षकों के रैखिक संयोग से भी दो सिग्मा आण्विक कक्षक उत्पन्न होंगे। इन्हें $\sigma 2p_z$ तथा $\sigma^* 2p_z$ से निरूपित करते हैं [चित्र 4.20 ख]।**

$2p_x$ तथा $2p_y$ कक्षकों के अतिव्यापन से मिलने वाले आण्विक कक्षक आबंध कक्ष के परितः सममित नहीं होते। ऐसा आण्विक तल के ऊपर धनात्मक लोब तथा आण्विक तल के नीचे ऋणात्मक लोब होने के कारण होता है। ऐसे आण्विक कक्षकों को π और π* द्वारा चिह्नित करते हैं [चित्र 4.20 ग]। आबंधन आण्विक कक्षक में अंतरानाभिक अक्ष के ऊपर एवं नीचे अधिकतम इलेक्ट्रॉन घनत्व रहता है, परंतु प्रतिबंधन आण्विक कक्षक π* में नाभिकों के मध्य एक नोड होता है।

4.7.4 आण्विक कक्षकों का ऊर्जा-स्तर आरेख

हमने देखा कि दो परमाणुओं पर उपस्थित 1s परमाणु कक्षक संयोग द्वारा दो आण्विक कक्षकों का निर्माण करते हैं, जिन्हें σ1s तथा σ^*1s नामित किया जाता है। इसी प्रकार दो परमाणुओं के आठ परमाणु कक्षक ($2s$ तथा $2p$) रैखिक संयोग द्वारा निम्नलिखित आठ आण्विक कक्षकों का निर्माण करते हैं–

प्रतिआबंधी आण्विक कक्षक σ^*2s, σ^*2p_z, π^*2p_x, π^*2p_y आबंधी आण्विक कक्षक: $\sigma 2s$, $\sigma 2p_z$, $\pi 2p_x$, $\pi 2p_y$

इन आण्विक कक्षकों के ऊर्जा-स्तर प्रायोगिक तौर पर स्पेक्ट्रमी विधि द्वारा प्राप्त किए जाते हैं। द्वितीय आवर्त के तत्त्वों के समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं (O_2, F_2) के आण्विक कक्षकों की ऊर्जा का बढ़ता क्रम इस प्रकार है–

$\sigma 1s < \sigma^*1s < \sigma 2s < \sigma^*2s < \sigma 2p_z < (\pi 2p_x = \pi 2p_y) < (\pi^*2p_x = \pi^*2p_y) < \sigma^*2p_z$

द्वितीय आवर्त के शेष अणुओं (जैसे– Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2) के द्विपरमाणुक अणुओं के लिए आण्विक कक्षकों की ऊर्जा का क्रम ऊपर दिए गए क्रम से भिन्न होता है। उदाहरण के लिए– B_2, C_2, N_2 आदि द्विपरमाणुक अणुओं के आण्विक कक्षकों का प्रायोगिक तौर पर निर्धारित ऊर्जा-क्रम इस प्रकार है–

$\sigma 1s < \sigma^*1s < \sigma 2s < \sigma^*2s < (\pi 2p_x = \pi 2p_y) < \sigma 2p_z < (\pi^*2p_x = \pi^*2p_y) < \sigma^*2p_z$

आणिवक कक्षकों की ऊर्जा के क्रमों में महत्त्वपूर्ण अंतर यह है कि $\sigma 2p_z$ कक्षक की ऊर्जा $\pi 2p_x$ तथा $\pi 2p_y$ आण्विक कक्षकों से अधिक होती है।

4.7.5 इलेक्ट्रॉनी विन्यास तथा आण्विक व्यवहार

विभिन्न आण्विक कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का वितरण 'इलेक्ट्रॉनिक विन्यास' कहलाता है। इलेक्ट्रॉनों को कक्षकों की ऊर्जा के बढ़ते हुए क्रम में भरा जाता है।

अणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से अणु के बारे में महत्त्वपूर्ण सूचना प्राप्त हो सकती है, जैसा आगे विवेचित है।

अणुओं का स्थायित्व : यदि आबंधी आण्विक कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या N_b तथा प्रतिआबंधन कक्षकों में संख्या N_a हो, तो

(i) अणु स्थायी होगा, यदि $N_b > N_a$ हो

(ii) अणु अस्थायी होगा, यदि $N_a > N_b$ हो

(i) में आबंधन इलेक्ट्रॉनों की संख्या अधिक होने के कारण आबंधी प्रभाव प्रबलतम होता है, जिससे एक स्थायी अणु प्राप्त होता है। दूसरी ओर (ii) में प्रति-आबंधन प्रभाव प्रबल होता है, जिसके परिणामस्वरूप अणु अस्थायी होता है।

आबंध कोटि (Bond Order) :

आबंध कोटि को आबंधी आण्विक कक्षकों एवं प्रति-आबंधी आण्विक कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के अंतर के आधे के रूप में परिभाषित किया जाता है–

$$\text{आबंध कोटि} = \frac{1}{2}(N_b - N_a)$$

आबंध कोटि किसी अणु में उपस्थित सहसंयोजी

आबंधों की संख्या बताती है। यदि $N_b > N_a$ हो, तो आबंध कोटि धनात्मक होगी तथा अणु स्थायी होगा और यदि आबंध कोटि ऋणात्मक ($N_b < N_a$) या शून्य ($N_b = N_a$) हो, तो अणु अस्थायी होगा।

आबंध की प्रकृति

जैसा बताया गया है, आबंध-कोटि किसी अणु में उपस्थित सहसंयोजी आबंधों की संख्या बताती है। उदाहरणार्थ– यदि आबंध कोटि 1, 2 या 3 हो, तो उसमें क्रमशः एकल, द्वि अथवा त्रि आबंध होंगे।

आबंध-लंबाई

सामान्यतः किसी अणु में दो परमाणुओं के बीच आबंध कोटि आबंध लंबाई का एक सन्निकट माप होता हैं। आबंध लंबाई आबंध-कोटि के व्युत्क्रमानुपी होती है। जैसे-जैसे आबंध कोटि बढ़ती है, वैसे-वैसे आबंध लंबाई घटती जाती है।

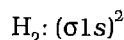
चुंबकीय स्वभाव

यदि किसी अणु के सभी आण्विक कक्षक द्वि-पूरित युग्मित हों, तो पदार्थ प्रतिचुंबकीय (Diamagnetic) होता है। ऐसे अणु चुंबकीय क्षेत्र में प्रतिकर्षित होते हैं, परंतु यदि किसी अणु के एक या अधिक आण्विक कक्षकों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हों, तो वह अणु अनुचुंबकीय (Paramagnetic) होता है। ऐसे अणु चुंबकीय क्षेत्र में आकर्षित होते हैं।

4.8 समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं में आबंधन

इस खंड में हम कुछ समनाभिकीय अणुओं में आबंधन की चर्चा करेंगे।

1. हाइड्रोजन अणु (H_2) : यह हाइड्रोजन के दो परमाणुओं के संयोजन से बनता है। प्रत्येक हाइड्रोजन के 1s कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन होता है। अतः हाइड्रोजन के अणु में कुल दो इलेक्ट्रॉन होंगे, जो σ1s आण्विक कक्षक में उपस्थित होंगे। हाइड्रोजन अणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा।

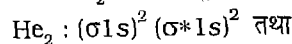
$$H_2 : (\sigma 1s)^2$$

हाइड्रोजन अणु की आबंध कोटि को इस प्रकार परिकलित किया जा सकता है।

$$\text{आबंध कोटि} = \frac{N_b - N_a}{2} = \frac{2-0}{2} = 1$$

इसका अर्थ यह है कि हाइड्रोजन अणु में हाइड्रोजन के दो परमाणु एक-दूसरे से एकल सहसंयोजी आबंध द्वारा आबंधित होते हैं। हाइड्रोजन अणु की वियोजन ऊर्जा 438 $kJ\,mol^{-1}$ पाई गई है तथा आबंध लंबाई का प्रायोगिक मान 74 pm है। चूँकि हाइड्रोजन अणु में कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है, इसलिए यह प्रतिचंबकीय है।

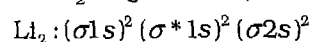
2. हीलियम अणु (He_2) : हीलियम परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2$ है। प्रत्येक हीलियम परमाणु में दो इलेक्ट्रॉन होते हैं, अर्थात् He_2 अणु में कुल चार इलेक्ट्रॉन होंगे।

ये इलेक्ट्रॉन σ1s तथा σ1s आण्विक कक्षकों में भरे जाएँगे तथा He_2 का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा।

$He_2 : (\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2$ तथा

$$He_2 \text{ की आबंध कोटि} = \frac{1}{2}(2-2) = 0$$

चूँकि He_2 के लिए आबंध कोटि शून्य है, अतः यह अणु अस्थायी होगा तथा इसका अस्तित्व नहीं होगा। इसी प्रकार यह दर्शाया जा सकता है कि Be_2 अणु $[(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2]$ भी नहीं बनेगा।

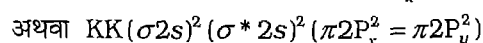
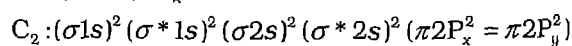
3. लीथियम अणु (Li_2) : लीथियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^1$ है। लीथियम के प्रत्येक परमाणु में तीन इलेक्ट्रॉनिक होंगे। इसलिए Li_2 अणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा–

$$Li_2 : (\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2$$

इस विन्यास को $KK(\sigma 2s)^2$ द्वारा भी प्रदर्शित किया जाता है, जहाँ KK, पूर्ण K कोश रचना $((\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2)$ दर्शाता है।

Li_2 अणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से स्पष्ट है कि इसमें चार इलेक्ट्रॉन आबंधी आण्विक कक्षकों में तथा दो इलेक्ट्रॉन प्रतिआबंधी आण्विक कक्षक में उपस्थित हैं। अतः इसकी आबंध काटी $= \frac{1}{2}(4-2) = 1$ होगी। इसका अभिप्राय यह है कि Li_2 अणु स्थायी है। चूँकि इसमें कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नही है, इसलिए यह प्रतिचुंबकीय होगा। वास्तव में यह पाया गया है कि वाष्प प्रावस्था में Li_2 अणुओं का अस्तित्व होता है, जो प्रतिचुंबकीय होते हैं।

4. कार्बन अणु (C_2) : कार्बन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1S^2 2S^2 2P^2$ है। (C_2) के अणु में कुल 12 इलेक्ट्रॉन होंगे। तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा।

$$C_2 : (\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2P_x^2 = \pi 2P_y^2)$$

$$\text{अथवा } KK(\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2P_x^2 = \pi 2P_y^2)$$

$$C_2 \text{ की आबंध कोटि} = \frac{1}{2}(8-2) = 2 \text{ तथा}$$

C_2 को प्रतिचुंबकीय होना चाहिए! वस्तुतः वाष्प अवस्था में C_2 प्रतिचुंबकीय है C_2 के अणुओं में दोनों आबंध पाई-आबंध होते है, क्योंकि दो π.आबंधन आण्विक कक्षकों में चार इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं। अधिकांश अन्य अणुओं में द्वि-आबंध, एक सिग्मा तथा एक पाई आबंध से बना होता है। समान रूप से N_2 अणु में आबंधन को समझाया जा सकता है।

5. ऑक्सीजन अणु (O_2) : ऑक्सीजन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2\,2s^2\,2p^4$ है। चूँकि प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु में 8 इलेक्ट्रॉन होते हैं, ऑक्सीजन अणु में कुल 16 इलेक्ट्रॉन होंगे। O_2 अणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा–

$$O_2:\ (\sigma 1s)^2(\sigma^*1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^*2s)^2(\sigma 2p_z)^2$$

$$\left(\pi\, 2p_x^{\,2} \equiv \pi\, 2p_y^{\,2}\right)\ \left(\pi^*\, 2p_x^{\,1} \equiv \pi^*\, 2p_y^{\,1}\right)$$

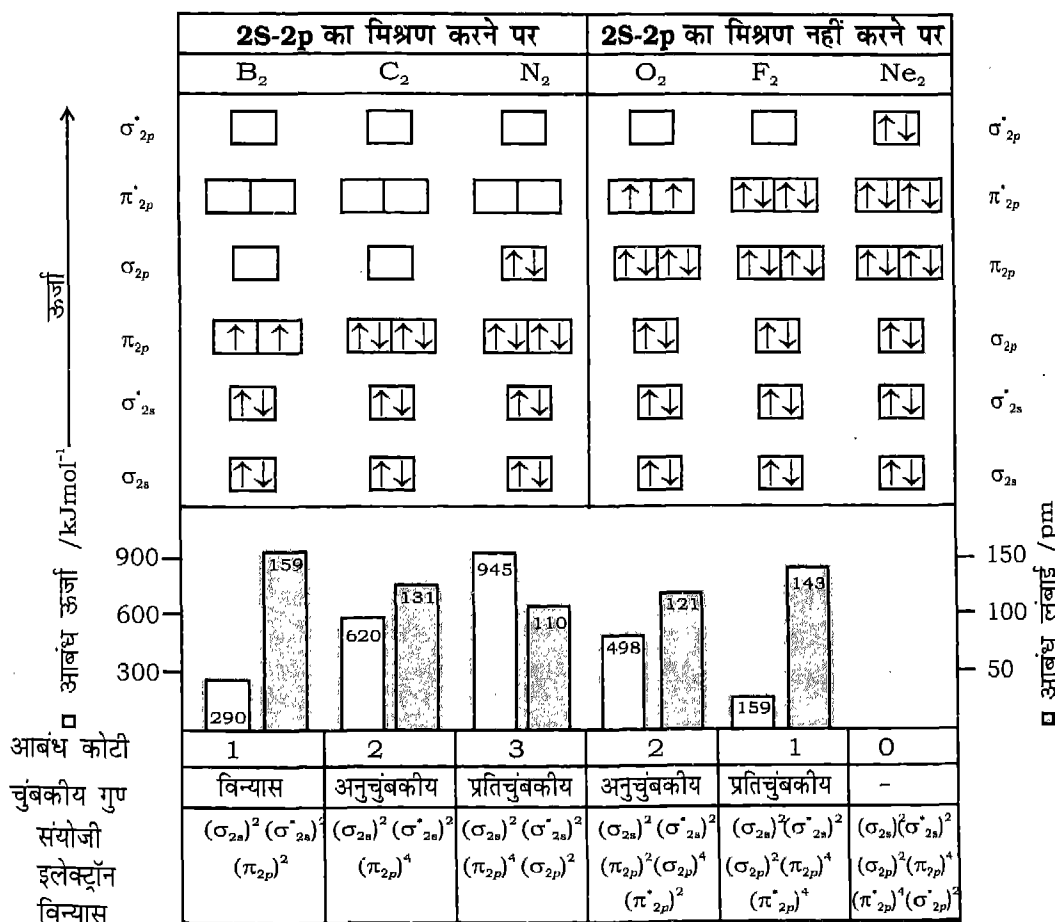
अथवा

$$O_2:\ \begin{bmatrix} KK\,(\sigma 2s)^2(\sigma^*2s)^2(\sigma 2p_z)^2 \\ \left(\pi 2p_x^2 \equiv \pi 2p_y^2\right),\left(\pi^* 2p_x^1 \equiv \pi^* 2p_y^1\right) \end{bmatrix}$$

O_2 के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से यह स्पष्ट है कि इसमें 10 इलेक्ट्रॉन आबंधन आण्विक कक्षकों में तथा 6 इलेक्ट्रॉन प्रतिआबंधन आण्विक कक्षकों में उपस्थित होते हैं। अतः इसकी आबंध-कोटि होगी–

$$\text{आबंध-कोटि} = \frac{1}{2}(Nb - Na) = \frac{1}{2}[10-6] = 2$$

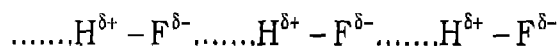
इसलिए O_2 के अणु में ऑक्सीजन परमाणु एक द्वि-आबंध द्वारा जुड़े होते हैं। इसके ऑक्सीजन अणु के π^*2p_x तथा π^*2p_y आण्विक कक्षकों में एक-एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं। इसके अनुसार, **ऑक्सीजन अणु को अनुचुंबकीय होना चाहिए। ऐसा प्रायोगिक तौर पर पाया भी गया है।** इस प्रकार आण्विक कक्षक सिद्धांत ऑक्सीजन के अनुचुंबकीय व्यवहार की व्याख्या करने में समर्थ है।

इसी प्रकार आवर्त सारणी के द्वितीय आवर्त के अन्य समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखे जाकते हैं। B_2 से Ne_2 तक के अणुओं के लिए आण्विक कक्षक विन्यास तथा आण्विक गुण चित्र 4.21 में दिए गए हैं।

चित्र 4.21 B_2 से Ne_2 तक के लिए आण्विक कक्षक तथा आण्विक गुण

आण्विक कक्षकों का क्रम तथा उनमें इलेक्ट्रॉनों की संख्या दर्शाई गई है। आबंध-ऊर्जा, आबंध-कोटि, चुंबकीय गुण तथा संयोजी इलेक्ट्रॉन विन्यास कक्षक आरेखों के नीचे प्रदर्शित हैं।

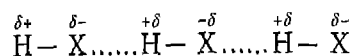
4.9 हाइड्रोजन आबंधन

नाइट्रोजन, ऑक्सीजन तथा फ्लुओरीन–ये तीन अत्यधिक विद्युत् ऋणात्मक तत्त्व जब परमाणु सहसंयोजक आबंध द्वारा हाइड्रोजन परमाणु से जुड़े होते हैं, तब सहसंयोजी आबंध के इलेक्ट्रॉन अधिक विद्युत् ऋणात्मक तत्त्व की ओर स्थानांतरित हो जाते हैं। फलस्वरूप प्राप्त आंशिक धनावेशित हाइड्रोजन परमाणु किसी दूसरे विद्युत् ऋणात्मक परमाणु के साथ एक नया आबंध बनाता है। इस आबंध को 'हाइड्रोजन आबंध' कहते हैं। यह आबंध सहसंयोजी आबंध से दुर्बल होता है। उदाहरणार्थ– HF में एक अणु के हाइड्रोजन परमाणु तथा दूसरे अणु के फ्लुओरीन परमाणु के बीच हाइड्रोजन आबंध बनता है। इसे इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

$$\ldots\ldots H^{\delta+} - F^{\delta-} \ldots\ldots H^{\delta+} - F^{\delta-} \ldots\ldots H^{\delta+} - F^{\delta-}$$

यहाँ पर हाइड्रोजन आबंध दो परमाणुओं के बीच एक सेतु का कार्य करता है, जो एक परमाणु को सहसंयोजक आबंध तथा दूसरे को हाइड्रोजन आबंध द्वारा जोड़कर रखता है। हाइड्रोजन आबंध को डॉटेड रेखा (.......) द्वारा दर्शाते हैं, जबकि सहसंयोजन आबंध को ठोस रेखा (–) द्वारा दर्शाते हैं। **इस प्रकार हाइड्रोजन आबंध को उस आकर्षण बल के रूप में परिभाषित किया जा सकता है, जो एक अणु के हाइड्रोजन परमाणु को दूसरे अणु के विद्युत् ऋणात्मक परमाणु (F,O या N) से बांधता है।**

4.9.1 हाइड्रोजन आबंध बनने का कारण

जब हाइड्रोजन परमाणु किसी प्रबल विद्युत् ऋणात्मक तत्त्व 'X' से आबंधित होता है, तो सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म हाइड्रोजन परमाणु से दूर हो जाता है। परिणामस्वरूप हाइड्रोजन परमाणु दूसरे परमाणुओं 'X' के सापेक्ष अत्यधिक विद्युत् धनात्मक हो जाता है। चूँकि इलेक्ट्रॉन 'X' परमाणु की ओर स्थानांतरित हो जाते हैं, इसलिए हाइड्रोजन परमाणु आंशिक धनात्मक आवेश ($\delta+$) ग्रहण करता है, जबकि X परमाणु पर आंशिक ऋणात्मक आवेश ($\delta-$) आ जाता है। इससे एक द्विध्रुवी अणु प्राप्त होता है, जिसके बीच स्थिर वैद्युत बल होता है। इसे इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

$$\overset{\delta+}{H} - \overset{\delta-}{X} \ldots\ldots \overset{+\delta}{H} - \overset{-\delta}{X} \ldots\ldots \overset{+\delta}{H} - \overset{\delta-}{X}$$

हाइड्रोजन आबंध का परिमाण यौगिक की भौतिक अवस्था पर निर्भर करता है। ठोस अवस्था में यह अधिकतम होता है तथा गैसीय अवस्था में न्यूनतम। इस तरह से हाइड्रोजन आबंध यौगिकों की संरचना तथा गुणधर्मों को प्रबलता से प्रभावित करते हैं।

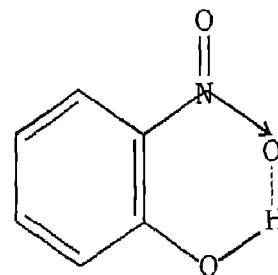
4.9.2 हाइड्रोजन आबंधों के प्रकार

हाइड्रोजन आबंध दो प्रकार के होते हैं–

(i) अंतर-अणुक हाइड्रोजन आबंध

(ii) अंतरा-अणुक हाइड्रोजन आबंध

(i) **अंतर-अणुक हाइड्रोजन आबंध–** ये आबंध समान अथवा विभिन्न यौगिकों के दो अलग-अलग अणुओं के बीच बनते हैं। उदाहरणार्थ– HF अणु, एल्कोहॉल या जल के अणुओं के बीच हाइड्रोजन आबंध।

(ii) **अंतरा-अणुक हाइड्रोजन आबंध–** ये आबंध एक ही अणु में उपस्थित हाइड्रोजन परमाणु तथा अधिक विद्युत् ऋणात्मक परमाणु (F,O,N) के बीच बनता है। उदाहरणार्थ– o-नाइट्रोफिनॉल में हाइड्रोजन, जो ऑक्सीजन के मध्य रहता है।

चित्र 4.22 *o-नाइट्रोफिनॉल अणु में अंतर-अणुक हाइड्रोजन आबंध*

सारांश

इलेक्ट्रो धनायनों तथा इलेक्ट्रो ऋणायनों के विरचन की क्रियाविधि को सर्वप्रथम कॉसेल ने संबंधित आयन द्वारा उत्कृष्ट गैस विन्यास की प्राप्ति के साथ संबंधित किया। आयनों के बीच वैद्युत आकर्षण के कारण स्थायित्व उत्पन्न होता है, जो **वैद्युत संयोजकता** का आधार है।

लूइस ने सर्वप्रथम सहसंयोजी आबंधन की व्याख्या परमाणुओं द्वारा इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के रूप में की। इस प्रक्रिया द्वारा संबंधित परमाणु उत्कृष्ट गैस विन्यास प्राप्त करते हैं। लूइस बिंदु चिह्न किसी तत्त्व के परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को दर्शाते हैं तथा लूइस बिंदु संरचनाएँ अणुओं में आबंधन का चित्रण करती हैं।

आयनिक यौगिक धनायनों तथा ऋणायनों की निश्चित क्रम में त्रिविमीय व्यवस्था होती है, जिसे 'क्रिस्टल जालक' कहा जाता है। क्रिस्टलीय गैसों में धनायन एवं ऋणायन के मध्य आवेश संतुलित होता है। क्रिस्टल जालक का जालक विरचन एंथैल्पी द्वारा स्थिरीकरण होता है।

दो परमाणुओं के बीच एकल सहसंयोजी आबंध का विरचन एक-एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन द्वारा होता है, जबकि दो या तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों के सहभाजन के फलस्वरूप बहु आबंध निर्मित होते हैं। कुछ आबंधी परमाणुओं पर ऐसे इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होते हैं, जो आबंधन में भाग नहीं लेते। ये 'इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्म' कहलाते हैं। लूइस बिंदु संरचना अणु में प्रत्येक परमाणु पर आबंधी युग्मों तथा एकाकी युग्मों को दर्शाती है। **रासायनिक आबंधों के कुछ प्रमुख प्राचल, जैसे–आबंध एंथैल्पी, आबंध कोटि विद्युत् ऋणात्मक्ता तथा आबंध ध्रुवणता यौगिकों के गुणों को प्रभावित करते हैं।**

बहुत से अणुओं तथा बहुपरमाणुक आयनों को मात्र एक लूइस संरचना द्वारा प्रदर्शित नहीं किया जा सकता है। ऐसी स्पीशीज़ के लिए अनेक संरचनाएँ लिखी जाती हैं, जिनके ढाँचे की संरचना समान होती है। ये सभी संरचनाएँ सम्मिलित रूप में अणु या आयन की वास्तविक संरचना प्रदर्शित करती हैं। यह एक महत्त्वपूर्ण तथा अति उपयोगी अवधारणा है, जिसे **'अनुनाद'** कहा जाता है। योगदान देने वाली विहित संरचनाओं का अनुनाद संकर अणु या आयन की वास्तविक संरचना प्रदर्शित करता है।

वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल का उपयोग अणुओं की ज्यामितीय आकृतियों के पूर्वानुमान के लिए किया जाता है। यह मॉडल इस कल्पना पर आधारित है कि अणु में इलेक्ट्रॉन युग्म एक-दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं। इस मॉडल के अनुसार, आण्विक ज्यामिति एकाकी युग्म-एकाकी युग्म, एकाकी युग्म-आबंधी युग्म तथा आबंधी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षणों पर निर्भर करती हैं। इन प्रतिकर्षण बलों का क्रम इस प्रकार है– $lp\text{-}lp > lp\text{-}bp > bp\text{-}bp$

सहसंयोजी आबंधन का **सहसंयोजकता आबंध सिद्धांत** सहसंयोजी आबंध बनने के ऊर्जा-विज्ञान पर आधारित है, जिसपर लूइस तथा वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल प्रकाश नहीं डालते। मूलत: VB सिद्धांत कक्षकों के अतिव्यापन पर आधारित है! उदाहरणस्वरूप–H_2 अणु का विरचन दो हाइड्रोजन परमाणुओं के एक इलेक्ट्रॉन वाले 1s कक्षकों के अतिव्यापन के फलस्वरूप होता है। दो हाइड्रोजन परमाणु जैसे-जैसे निकट आते हैं, वैसे-वैसे निकाय की स्थितिज ऊर्जा कम होती जाती है। साम्य अंतर्नाभिकीय दूरी (आबंध लंबाई) पर निकाय की ऊर्जा न्यूनतम होती है। नाभिकों को और समीप लाने पर निकाय की ऊर्जा तेजी से बढ़ती है, अर्थात् अणु का स्थायित्व कम हो जाता है। कक्षक अतिव्यापन के कारण दोनों नाभिकों के बीच इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है, जिसके कारण नाभिक आपस में पास-पास आ जाते हैं। परंतु यह पाया गया है कि केवल अतिव्यापन के आधार पर आबंध एंथैल्पी तथा आबंध लंबाइयों के वास्तविक मान प्राप्त नहीं होते हैं। इसके लिए कुछ अन्य कारकों पर भी विचार करना आवश्यक है।

बहुपरमाणुक अणुओं की विशिष्ट आकृतियों को स्पष्ट करने के लिए पॉलिंग ने परमाणु कक्षकों के संकरण की अवधारणा को प्रस्तुत किया। Be, B, C, N तथा O के परमाणु कक्षकों के sp, sp^2, sp^3 संकरों के आधार पर $BeCl_2$, BCl_3, CH_4, NH_3 तथा H_2O आदि अणुओं का विरचन तथा उनकी ज्यामितीय आकृतियाँ स्पष्ट की जा सकती हैं। इसके आधार पर C_2H_2 तथा C_2H_4 आदि अणुओं में बहु-आबंधों का निर्माण भी स्पष्ट किया जा सकता है।

आण्विक कक्षक सिद्धांत परमाणु कक्षकों के संयोग एवं व्यवस्था से संपूर्ण अणु से संबद्ध आण्विक कक्षकों के बनने के रूप में आबंधन का वर्णन करता है। आण्विक कक्षकों की संख्या संयोग करनेवाले परमाणु कक्षकों की संख्या के बराबर

होती है। आबंधी आण्विक कक्षक नाभिकों के मध्य इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ा देते हैं तथा इनकी ऊर्जा व्यक्तिगत परमाणु कक्षकों की ऊर्जा से कम होती है। प्रतिआबंधी आण्विक कक्षक में नाभिकों के मध्य शून्य इलेक्ट्रॉन घनत्व होता है। इन कक्षकों की ऊर्जा व्याक्तिगत परमाणु कक्षकों की अपेक्षा उच्च होती है।

अणुओं का इलेक्ट्रॉन विन्यास आण्विक कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों को ऊर्जा के बढ़ते क्रम में भरते हुए लिखा जाता है। परमाणुओं की तरह यहाँ भी पॉउली अपवर्जन नियम तथा हुंड के नियम लागू होते हैं। यदि अणु के आबंधी आण्विक कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या प्रति-आबंधी आण्विक कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या से अधिक होती है, तो अणु स्थायी होता है।

जब एक हाइड्रोजन परमाणु दो अत्यंत विद्युत् ऋणात्मक परमाणुओं (F, N, O) के बीच होता है, तो उसमें **हाइड्रोजन आबंध** बनाता है। यह अंतर-अणुक (समान या भिन्न अणुओं के अलग-अलग अणुओं के बीच) या अंतरा-अणुक (एक अणु में ही) प्रकार का हो सकता है। हाइड्रोजन आबंध कई यौगिकों की संरचनाओं तथा गुणधर्मों पर प्रबलकारी प्रभाव डालते हैं।

अभ्यास

4.1 रासायनिक आबंध के बनने की व्याख्या कीजिए।

4.2 निम्नलिखित तत्त्वों के परमाणुओं के लूइस बिंदु प्रतीक लिखिए–
Mg, Na, B, O, N, Br.

4.3 निम्नलिखित परमाणुओं तथा आयनों के लूइस बिंदु प्रतीक लिखिए।
S और S^{2-}, Al तथा Al^{3+}, H और H^-

4.4 निम्नलिखित अणुओं तथा आयनों की लूइस संरचनाएँ लिखिए–
H_2S, $SiCl_4$, BeF_2, CO_3^{2-}, HCOOH

4.5 अष्टक नियम को परिभाषित कीजिए तथा इस नियम के महत्त्व और सीमाओं को लिखिए।

4.6 आयनिक आबंध बनाने के लिए अनुकूल कारकों को लिखिए।

4.7 निम्नलिखित अणुओं की आकृति की व्याख्या वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत के अनुरूप कीजिए–
$BeCl_2$, BCl_3, $SiCl_4$, AsF_5, H_2S, PH_3

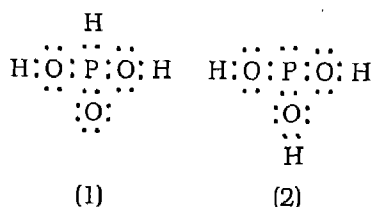
4.8 यद्यपि NH_3 तथा H_2O दोनों अणुओं की ज्यामिति विकृत चतुष्फलकीय होती है, तथापि जल में आबंध कोण अमोनिया की अपेक्षा कम होता है। विवेचना कीजिए।

4.9 आबंध प्रबलता को आबंध-कोटि के रूप में आप किस प्रकार व्यक्त करेंगे?

4.10 आबंध लंबाई की परिभाषा दीजिए।

4.11 CO_3^{2-} आयन के संदर्भ में अनुनाद के विभिन्न पहलुओं को स्पष्ट कीजिए।

4.12 नीचे दी गई संरचनाओं (1 तथा 2) द्वारा H_3PO_3 को प्रदर्शित किया जा सकता है। क्या ये दो संरचनाएँ H_3PO_3 के अनुनाद संकर के विहित (केनॉनीकल) रूप माने जा सकते है? यदि नहीं, तो उसका कारण बताइए।

```
      H
H:O:P:O:H    H:O:P:O:H
    :O:          :O:
                  H
   (1)          (2)
```

4.13 SO_3, NO_2 तथा NO_3^- की अनुनाद-संरचनाएँ लिखिए।

4.14 निम्नलिखित परमाणुओं से इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण द्वारा धनायनों तथा ऋणायनों में विरचन को लूइस बिंदु-प्रतीकों की सहायता से दर्शाइए–

(क) K तथा S (ख) Ca तथा O (ग) Al तथा N

4.15 हालाँकि CO_2 तथा H_2O दोनों त्रिपरमाणुक अणु हैं, परंतु H_2O अणु की आकृति बंकित होती है, जबकि CO_2 की रैखिक आकृति होती है। द्विध्रुव आघूर्ण के आधार पर इसकी व्याख्या कीजिए।

4.16 द्विध्रुव आधूर्ण के महत्त्वपूर्ण अनुप्रयोग बताएँ।

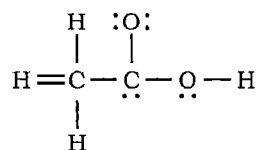
4.17 विद्युत-ऋणात्मकता को परिभाषित कीजिए। यह इलेक्ट्रॉन बंधुता से किस प्रकार भिन्न है?

4.18 ध्रूवीय सहसंयोजी आबंध से आप क्या समझते हैं? उदाहरणसहित व्याख्या कीजिए।

4.19 निम्नलिखित अणुओं को आबंधों की बढ़ती आयनिक प्रकृति के क्रम में लिखिए–

LiF, K_2O, N_2, SO_2, तथा ClF_3

4.20 CH_3COOH की नीचे दी गई ढाँचा-संरचना सही है, परंतु कुछ आबंध त्रुटिपूर्ण दर्शाए गए है। ऐसिटिक अम्ल की सही लूइस-संरचना लिखिए–

```
      H  :O:
      |   |
  H ═ C — C — O — H
          ..  ..
      |
      H
```

4.21 चतुष्फलकीय ज्यामिति के अलावा CH_4 अणु की एक और संभव ज्यामिति वर्ग-समतली है, जिसमें हाइड्रोजन के चार परमाणु एक वर्ग के चार कोनों पर होते है। व्याख्या कीजिए कि CH_4 की अणु वर्ग-समतली नहीं होता है।

4.22 यद्यपि Be-H आबंध ध्रुवीय है, तथापि BeH_2 अणु का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य है। स्पष्ट कीजिए।

4.23 NH_3 तथा NF_3 में किस अणु का द्विध्रुव-आघूर्ण अधिक है और क्यों?

4.24 परमाणु-कक्षकों के संकरण से आप क्या समझते हैं। sp, sp^2 तथा sp^3 संकर कक्षकों की आकृति का वर्णन कीजिए।

4.25 निम्नलिखित अभिक्रिया में Al परमाणु की संकरण अवस्था में परिवर्तन (यदि होता है, तो) को समझाइए–

$AlCl_3 + Cl^- \rightarrow AlCl_4^-$

4.26 क्या निम्नलिखित अभिक्रिया के फलस्वरूप B तथा N परमाणुओं की संकरण-अवस्था में परिवर्तन होता है?

$BF_3 + NH_3 \rightarrow F_3B.NH_3$

4.27 C_2H_4 तथा C_2H_2 अणुओं में कार्बन परमाणुओं के बीच क्रमशः द्वि-आबंध तथा त्रि-आबंध के निर्माण को चित्र द्वारा स्पष्ट कीजिए।

4.28 निम्नलिखित अणुओं में सिग्मा (σ) तथा पाई (π) आबंधों की कुल संख्या कितनी है?

(क) C_2H_2 (ख) C_2H_4

4.29 x-अक्ष को अंतर्नाभिकीय अक्ष मानते हुए बताइए कि निम्नलिखित में कौन से कक्षक सिग्मा (σ) आबंध नहीं बनाएँगे और क्यों?

(क) $1s$ तथा $1s$ (ख) $1s$ तथा $2p_x$ (ग) $2p_y$ तथा $2p_y$ (ल) $1s$ तथा $2s$

4.30 निम्नलिखित अणुओं में कार्बन परमाणु कौन से संकर कक्षक प्रयुक्त करते हैं?

(क) CH_3-CH_3 (ख) $CH_3-CH=CH_2$

(ग) CH_3-CH_2-OH (घ) CH_3CHO

(ङ) CH_3COOH

4.31 इलेक्ट्रॉनों के आबंधी युग्म तथा एकांकी युग्म से आप क्या समझते हैं? प्रत्येक के एक उदाहरण द्वारा स्पष्ट कीजिए।

4.32 सिग्मा तथा पाई आबंध में अंतर स्पष्ट कीजिए।

4.33 संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर H_2 अणु के विरचन की व्याख्या कीजिए।

4.34 परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोग से आण्विक कक्षक बनने के लिए आवश्यक शर्तों को लिखें।

4.35 आण्विक कक्षक सिद्धांत के आधार पर समझाइए कि Be_2 अणु का अस्तित्व क्यों नहीं होता।

4.36 निम्नलिखित स्पीशीज़ के आपेक्षिक स्थायित्व की तुलना कीजिए तथा उनके चुंबकीय गुण इंगित कीजिए– O_2, O_2^+, O_2^- (सुपर ऑक्साइड) तथा O_2^{2-} (परऑक्साइड)

4.37 कक्षकों के निरूपण में उपयुक्त धन (+) तथा ऋणा (–) चिह्नों का क्या महत्त्व होता है?

4.38 PCl_5 अणु में संकरण का वर्णन कीजिए। इसमें अक्षीय आबंध विषुवतीय आबंधों की अपेक्षा अधिक लंबे क्यों होते हैं?

4.39 हाइड्रोजन आबंध की परिभाषा दीजिए। यह वान्डरवाल्स बलों की अपेक्षा प्रबल होते है या दुर्बल?

4.40 'आबंध कोटि' से आप क्या समझते हैं? निम्नलिखित में आबंध-कोटि का परिकलन कीजिए–

N_2, O_2, O_2^+ तथा O_2^-

द्रव्य की अवस्थाएँ
STATES OF MATTER

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- द्रव्य की विभिन्न अवस्थाओं के अस्तित्त्व को कणों के मध्य अंतरा-अणुक बलों तथा ऊष्मीय ऊर्जा में परस्पर संतुलन के आधार पर समझ सकेंगे;
- आदर्श गैसों के व्यवहार को नियंत्रित करनेवाले नियमों की व्याख्या कर सकेंगे;
- वास्तविक जीवन की विभिन्न परिस्थितियों में गैस नियमों को अनुप्रयुक्त कर सकेंगे;
- गैसों के द्रवीकरण के लिए आवश्यक परिस्थितियों की व्याख्या कर सकेंगे;
- गैसीय तथा द्रव अवस्था में निरंतरता को महसूस कर सकेंगे;
- गैसीय अवस्था तथा वाष्प में विभेद कर सकेंगे;
- अंतरा-अणुक आकर्षण के आधार पर द्रव के गुणों को स्पष्ट कर सकेंगे।

गिरते हैं मखमली हिमकण धरती माँ की गोद में रह नहीं पाते वहाँ अधिक देर।
सूर्य आकर उन्हें वाष्प और पहाड़ी ढलानों पर बहते झरनों को लौटा देता है।

रॉड ओ कोनोर

परिचय

इससे पूर्व के अध्यायों में हमने द्रव्य के एक कण से संबंधित गुणों (जैसे– परमाण्वीय आकार, आयनीकरण एंथैल्पी, इलेक्ट्रॉनिक आवेश घनत्व, आण्विक आकार, ध्रुवता आदि का अध्ययन किया। रासायनिक तंत्रों में अधिकांश प्रेक्षित गुणधर्म, जिनसे हम परिचित हैं, द्रव के स्थूल गुणों को निरूपित करते हैं, अर्थात् ये गुणधर्म अणु, परमाणु अथवा आयन में बड़ी संख्या में समूह से संबंधित होते हैं। उदाहरणार्थ– द्रव का सिर्फ एक अणु नहीं, अपितु उनका समूह उबलता है। जल के अणुओं का समूह आर्द्रता का गुण रखता है तथा गैस (वाष्प) के रूप में अस्तित्व में रहता है। बर्फ, जल तथा वाष्प में भौतिक गुण भिन्न-भिन्न होते हैं। सभी (तीनों) अवस्थाओं में जल का रासायनिक संघटन H_2O ही रहता है। इन तीनों अवस्थाओं के गुणधर्म ऊर्जा तथा जल के अणुओं के समूह के प्रकार पर निर्भर करते हैं। अन्य पदार्थों के लिए भी यह सत्य है।

एक पदार्थ के रासायनिक गुणधर्म उसकी भौतिक अवस्था परिवर्तित होने से परिवर्तित नहीं होते हैं, परंतु रासायनिक अभिक्रिया की दर भौतिक अवस्था पर निर्भर करती है। कभी-कभी प्रयोगों के आँकड़ों की गणना करते समय द्रव्य की अवस्था के ज्ञान की आवश्यकता होती है। अत: पदार्थ की विभिन्न अवस्थाओं को नियंत्रित करनेवाले भौतिक नियमों को जानना एक रसायनज्ञ के लिए आवश्यक होता है। इस एकक में हम द्रव्य की इन तीन भौतिक अवस्थाओं, विशेषत: द्रव तथा गैसीय अवस्था के बारे में अधिक सीखेंगे। अंतरा अणुक बलों की प्रकृति, आण्विक अन्योन्य क्रिया और कणों की गति पर ऊष्मीय ऊर्जा के प्रभाव को प्रारंभ में समझना आवश्यक है, क्योंकि इनके बीच का संतुलन ही पदार्थ की अवस्था निर्धारित करता है।

5.1 अंतरा-अणुक बल

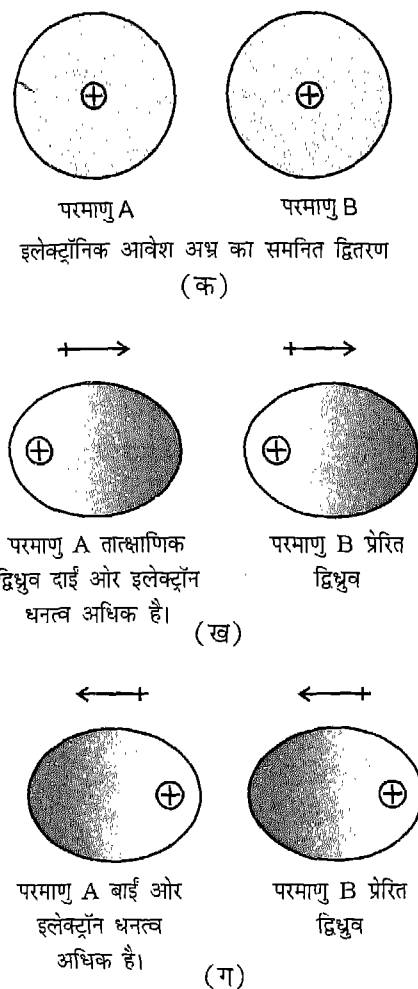
अन्योन्यकारी कणों (परमाणुओं तथा अणुओं) के मध्य आकर्षण और प्रतिकर्षण बलों को 'अंतरा-अणुक बल' कहते हैं। इस पद का तात्पर्य दो विपरीत आवेशित आयनों के मध्य वैद्युत बल या वह बल, जो अणु में परमाणुओं को थामे रखता है, नहीं है।

अंतर-आण्विक आकर्षण-बलों को जोहानन वांडरवाल्स (1837-1923) के सम्मान में 'वांडरवाल्स बल' कहते हैं। वांडरवाल्स ने आदर्श व्यवहार से वास्तविक गैसों के विचलन को उन बलों के द्वारा समझाया, जिसका अध्ययन हम इस अध्याय में आगे करेंगे। वांडरवाल्स बलों के परिमाण में विविधता होती है। इसके अंतर्गत लंडन बल, द्विध्रुव बल तथा प्रेरित द्विध्रुव बल आते हैं। एक विशेष प्रबल प्रकार की द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया हाइड्रोजन बंधन है। **केवल कुछ अणु ही हाइड्रोजन बंध निर्माण में भाग ले सकते हैं। अतः इसे पृथक् संवर्ग में रखा गया है।** इस अन्योन्य क्रिया के बारे में हम पूर्व में एकक 4 में सीख चुके हैं।

यहाँ ध्यान देने योग्य तथ्य यह है कि एक आयन तथा एक द्विध्रुव के मध्य आकर्षण बल, जिन्हें 'आयन-द्विध्रुव बल' कहा जाता है, 'वांडरवाल्स बल' नहीं है। अब हम विभिन्न प्रकार के वांडरवाल्स बलों का अध्ययन करेंगे।

5.1.1 प्रकीर्णन बल अथवा लंडन बल

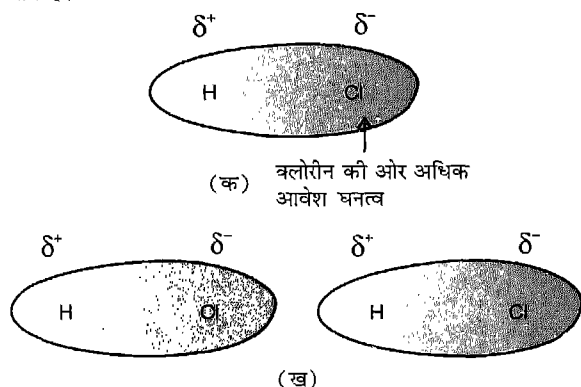
परमाणु तथा अध्रुवीय अणु वैद्युत सममित होते हैं। इनमें द्विध्रुव आघूर्ण नहीं होता है, क्योंकि इनमें इलेक्ट्रॉनिक आवेश अभ्र सममित रूप से वितरित रहता है, परंतु उदासीन परमाणुओं या अणुओं में भी द्विध्रुव नियंत्रित रूप में उत्पन्न किया जा सकता है। इसे इस प्रकार समझा जा सकता है। माना कि दो परमाणु A तथा B एक-दूसरे के समीप हैं (चित्र 5.1 क)। ऐसा हो सकता है कि कोई एक परमाणु माना A तात्क्षणिक रूप से असममित हो जाए, अर्थात् आवेश अभ्र एक ओर अधिक हो जाए (चित्र 5.1 ख तथा ग), तो इसका परिणाम यह होता है कि A परमाणु में कुछ समय के लिए तात्क्षणिक द्विध्रुव उत्पन्न हो जाता है। यह अल्पकालिक तात्क्षणिक द्विध्रुव अन्य परमाणु B, (जो इसके निकट हैं) के इलेक्ट्रॉन घनत्व को विरूपित कर देता है। परिणामस्वरूप परमाणु B में प्रेरित द्विध्रुव हो जाता है।

परमाणु A तथा B के अस्थायी द्विध्रुव एक-दूसरे को आकर्षित करते हैं। इसी प्रकार का प्रेरित द्विध्रुव अणुओं में भी उत्पन्न किया जा सकता है। इस प्रकार के आकर्षण बल को पहली बार जर्मन भौतिक विज्ञानी फ़िट्ज लंडन ने प्रस्तावित

चित्र 5.1

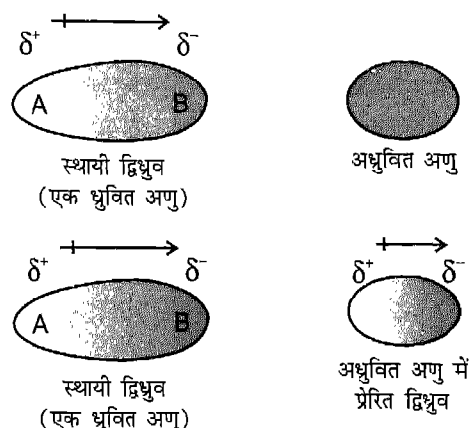
किया। इसी कारण दो अस्थायी द्विध्रुव के बीच के आकर्षण को **लंडन बल** कहा जाता है। इस बल का एक अन्य नाम **प्रकीर्णन बल** है। इस प्रकार के बल हमेशा **आकर्षण बल** होते हैं तथा दो अन्योन्यकारी कणों के मध्य की दूरी के छठवें घात के व्युत्क्रमानुपाती (अर्थात् $1/r^6$, जहाँ r दो कणों के मध्य दूरी) होते हैं। ये बल केवल लघु दूरी (~500 pm) तक ही महत्त्वपूर्ण होते हैं। इनका परिमाण कणों की ध्रुवता पर निर्भर करता है। सभी कणों में प्रकीर्णन बल उपस्थित रहते हैं।

5.1.2 द्विध्रुव-द्विध्रुव बल

स्थायी द्विध्रुव रखनेवाले अणुओं के मध्य द्विध्रुव-द्विध्रुव बल कार्य करते हैं। द्विध्रुव के सिरे **'आंशिक आवेश'** रखते हैं। इन्हें ग्रीक अक्षर डेल्टा (δ) से प्रदर्शित किया जाता है। 'आंशिक आवेश' सदैव इकाई इलेक्ट्रॉनिक आवेश (1.6×10^{-19}C) से

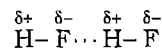
कम होता है। ध्रुवीय अणु निकटवर्ती अणु से अन्योन्य क्रिया करता है। चित्र 5.2 (क) हाइड्रोजन क्लोराइड के द्विध्रुव में इलेक्ट्रॉन अभ्र वितरण को तथा चित्र 5.2 (ख) दो HCl अणुओं के मध्य द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया को प्रदर्शित करता है। यह अन्योन्य क्रिया आयन-आयन की तुलना में दुर्बल होती है, क्योंकि इसमें केवल आंशिक आवेश ही भाग लेते हैं। द्विध्रुव के मध्य दूरी बढ़ने से ये आकर्षण बल घटते जाते हैं। यहाँ भी उपरोक्त स्थिति में अन्योन्यकारी ऊर्जा ध्रुवित अणुओं के मध्य व्युत्क्रमानुपाती होती है। स्थिर ध्रुवित अणुओं (जैसे–ठोसों में) के मध्य अन्योन्य ऊर्जा $1/r^3$ के तथा घूर्णित ध्रुवित अणुओं के मध्य $1/r^6$ के समानुपाती होती है, जहाँ r ध्रुवीय अणुओं के मध्य की दूरी है। ध्रुवीय अणु लंडन बलों के द्वारा भी अन्योन्य क्रिया कर सकते हैं, जिसका सम्मिलित प्रभाव यह होता है कि ध्रुवीय अणुओं में कुल अंतरा-अणुक बल बढ़ जाते हैं।

चित्र 5.2: (क) एकध्रुवीय अणु HCl में इलेक्ट्रॉनिक आवेश का वितरण (ख) दो HCl अणुओं के मध्य द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया

5.1.3 द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव बल

इस प्रकार के आकर्षण बल, स्थायी द्विध्रुव रखनेवाले ध्रुवीय अणुओं तथा स्थायी द्विध्रुव नहीं रखनेवाले अणुओं के मध्य कार्यरत होते हैं। स्थायी द्विध्रुव रखनेवाला अणु वैद्युत उदासीन अणु के इलेक्ट्रॉनिक अभ्र को विकृत करके द्विध्रुव प्रेरित कर देता है। इस प्रकार अन्य अणु में प्रेरित द्विध्रुव उत्पन्न हो जाता है। इस स्थिति में भी आकर्षण $1/r^6$ बल के समानुपाती होता है, जहाँ r दो अणुओं के मध्य की दूरी है। प्रेरित द्विध्रुव आघूर्ण, स्थायी द्विध्रुव के द्विध्रुव आघूर्ण तथा विद्युत् उदासीन अणु में ध्रुवता पर निर्भर करता है। एकक 4 में हम यह पढ़ चुके हैं कि बड़े आकार के अणुओं को आसानी से ध्रुवित किया जा सकता है। उच्च ध्रुवणीयता आकर्षण बलों की सामर्थ्य में वृद्धि करती है। इस स्थिति में भी प्रकीर्णन बलों तथा द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया (Interaction) के संयुक्त प्रभाव का अस्तित्व होता है।

चित्र 5.3
स्थायी द्विध्रुव तथा प्रेरित द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया

5.1.4 हाइड्रोजन बंध

हम एकक 4 में ही यह सीख चुके हैं (जैसा खंड 5.1 दर्शाया गया है) कि यह द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया की एक विशेष स्थिति है। हाइड्रोजन बंध उन अणुओं में मिलता है, जिनमें अति ध्रुवीय N–H, O–H अथवा H–F बंध उपस्थित होते हैं। यद्यपि हाइड्रोजन बंधन N, O तथा F तक ही सीमित होता है, परंतु Cl जैसे परमाणु भी हाइड्रोजन बंधन में भाग लेते हैं। हाइड्रोजन बंध की ऊर्जा 10 से 100kJ mol^{-1} के मध्य होती है। यह एक सार्थक मात्रा में ऊर्जा होती है। अतः अधिकतर यौगिकों (उदाहरणार्थ– प्रोटीन तथा न्यूक्लिक अम्ल) की संरचना तथा गुणों के निर्धारण में हाइड्रोजन बंध एक महत्त्वपूर्ण बल है। एक अणु के विद्युत्ऋणी परमाणु तथा दूसरे अणु के धन-आवेशित हाइड्रोजन परमाणु के मध्य आकर्षण बल द्वारा हाइड्रोजन बंध की सामर्थ्य निर्धारित होती है। नीचे दिया गया चित्र हाइड्रोजन बंध के निर्माण को प्रदर्शित करता है–

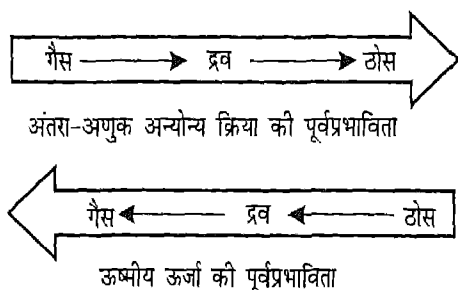
$$\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{F}\cdots\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{F}$$

अंतर-अणुक बल, जिनकी व्याख्या अभी की गई है, आकर्षण बल होते हैं। अणुओं के मध्य एक-दूसरे के प्रति प्रतिकर्षण भी होता है। जब दो अणु एक-दूसरे के संपर्क में आते हैं, तब दोनों अणुओं के इलेक्ट्रॉन अभ्र (Cloud) के मध्य तथा दोनों अणुओं के नाभिकों के मध्य प्रतिकर्षण उत्पन्न होता है। दो पृथक्कारी अणुओं के मध्य की दूरी घटने से प्रतिकर्षण का परिमाण बढ़ जाता है। यही कारण है कि द्रव एवं ठोस को संपीडित करना कठिन है। इन स्थितियों में अणु पूर्व में ही एक-दूसरे के निकट संपर्क में होते हैं। अतः ये पुनः संपीडन का विरोध करते हैं। फलस्वरूप प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रिया में वृद्धि होती है।

5.2 ऊष्मीय ऊर्जा

एक पदार्थ के अणु या परमाणुओं की गति के कारण ऊष्मीय ऊर्जा उत्पन्न होती है। यह पदार्थ के ताप के समानुपाती होती है। द्रव्य के कणों की औसत गतिज ऊर्जा का माप होने के कारण यह कणों के गमन के लिए उत्तरदायी होती है। कणों के इस गमन को 'ऊष्मीय गमन' कहते हैं।

5.3 अंतरा-अणुक बल बनाम ऊष्मीय अन्योन्य क्रिया

हम जानते हैं कि अंतरा-अणुक बल अणुओं को पास-पास रखता है, परंतु ऊष्मीय ऊर्जा अणुओं को एक-दूसरे से दूर करती है। द्रव्य की तीन अवस्थाएँ अणुओं के अंतर आण्विक बलों तथा ऊष्मीय ऊर्जा के मध्य संतुलन का परिणाम हैं।

आण्विक अन्योन्य क्रिया बहुत दुर्बल होने की अवस्था में, जब तक ताप कम करके ऊर्जा कम न की जाए, तब तक अणु साथ-साथ अनुलग्न स्थिति में नहीं होते हैं तथा ठोस नहीं बनाते हैं। गैसों को केवल संपीडन द्वारा द्रवित नहीं किया जा सकता है, यद्यपि इसमें अणु एक-दूसरे के अत्यंत निकट आ जाते हैं तथा अंतर अणुक बल अधिकतम हो जाता है, तथापि यदि ताप कम करके अणुओं की ऊष्मीय ऊर्जा कम की जाती है, तब गैस को आसानी से द्रवित किया जा सकता है। एक पदार्थ की तीनों अवस्थाओं में ऊष्मीय ऊर्जा तथा आण्विक अन्योन्य क्रिया की पूर्वप्रभाविता को इस चित्र द्वारा दर्शाया जा सकता है–

द्रव्य की तीनों अवस्थाओं के अस्तित्व के कारणों को हम पूर्व में ही समझ चुके हैं। अब हम गैसीय तथा द्रव अवस्था और द्रव्य की इन अवस्थाओं को नियंत्रित करनेवाले नियमों को विस्तार से पढ़ेंगे। ठोस अवस्था का अध्ययन हम कक्षा XII में करेंगे।

5.4 गैसीय अवस्था

यह द्रव्य की सरलतम अवस्था है। हम अपने पूर्ण जीवनकाल में वायु के महासागर में डूबे रहते हैं, जो गैसों का मिश्रण होता है। हम वायुमंडल की सबसे नीची परत ट्रोपोस्फीयर, जो गुरुत्वीय बल के द्वारा पृथ्वी से बंधी रहती है, में जीवन व्यतीत करते हैं। वायुमंडल की यह पतली परत हमारे जीवन के लिए महत्त्वपूर्ण है। यह परत हमारी हानिकारक विकिरणों से रक्षा करती है। इसमें डाइऑक्सीजन, डाइनाइट्रोजन, कार्बन डाइऑक्साइड, जलवाष्प आदि उपस्थित होती हैं।

अब हम अपना ध्यान पदार्थ के उस व्यवहार पर केंद्रित करेंगे, जो ताप एवं दाब की सामान्य परिस्थितियों में गैसीय अवस्था में होता है। सामान्य परिस्थितियों में आवर्त सारणी में केवल 11 तत्त्व गैसीय अवस्था में रहते हैं (चित्र 5.4)।

***चित्र 5.4** गैसीय अवस्था में रहते ग्यारह तत्त्व*

गैसीय अवस्था को निम्नलिखित भौतिक गुणों द्वारा चारित्रित किया जा सकता है–

- गैसें अत्यधिक संपीड्य होती हैं।
- गैसें सभी दिशाओं में समान दाब प्रेषित करती हैं।
- ठोसों तथा द्रवों की तुलना में गैसों का घनत्व अत्यंत कम होता है।
- गैसों का आयतन तथा आकृति अनिश्चित होती है। ये पात्र का आयतन तथा आकृति अपना लेती हैं।
- गैस किसी यांत्रिक सहायता के बिना प्रत्येक अनुपात में पूर्ण मिश्रित होती है।

गैसों की सरलता इस तथ्य से परिलक्षित होती है कि इनके अणुओं के मध्य आकर्षण बल नगण्य होते हैं। इनके व्यवहार कुछ सामान्य नियमों द्वारा संचालित होते हैं, जिन्हें प्रयोगों द्वारा खोजा गया है। ये नियम गैसों के मापनीय गुणों के मध्य संबंध को दर्शाते हैं। इनमें कुछ गुण (जैसे– दाब, आयतन, ताप तथा द्रव्यमान) बहुत महत्त्वपूर्ण हैं, क्योंकि इन चरों के मध्य संबंध ही गैस की अवस्था की व्याख्या करता है।

इन चरों के मध्य अंतर्संबंध गैस नियमों का सूत्रपात्र करते हैं। अग्रिम खंड में हम गैस के नियमों के बारे में सीखेंगे।

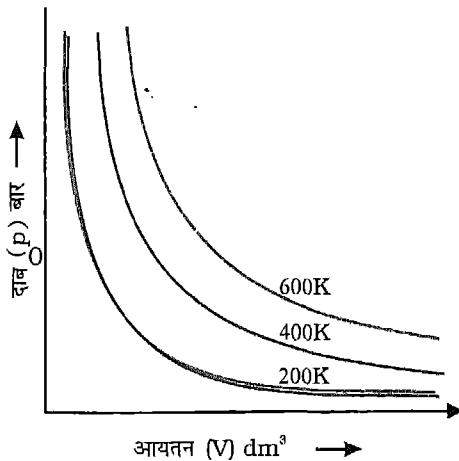
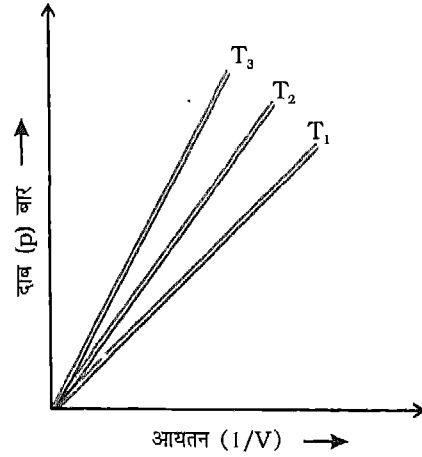
5.5 गैस के नियम

गैस के नियम, जिनका अध्ययन अब हम करेंगे, गैस के भौतिक गुणों पर कई शताब्दियों तक किए गए शोध के परिणाम हैं। गैसों के इन गुणों पर प्रथम विश्वसनीय मापन एंग्लो-आयरिश वैज्ञानिक बॉयल ने सन् 1662 में किया था। वह नियम, जिसका सूत्रपात उन्होंने किया, 'बॉयल का नियम' कहलाता है। बाद में गरम वायु के गुब्बारे द्वारा वायु में उड़ने के प्रयासों ने अन्य नियमों को खोजने के लिए जैकर्स चार्ल्स तथा गै-लुसैक को प्रेरित किया। आवोगाद्रो तथा अन्य वैज्ञानिकों ने भी गैसीय अवस्था के बारे में अनेक सूचनाएँ दीं।

5.5.1 बॉयल का नियम (दाब-आयतन संबंध)

अपने प्रयोगों के आधार पर रॉबर्ट बॉयल इस निष्कर्ष पर पहुँचे कि **"स्थिर ताप पर गैस की निश्चित मात्रा (अर्थात् मोलों की संख्या) का दाब उसके आयतन के व्युत्क्रमानुपाती होता है।"** इसे 'बॉयल का नियम' कहते हैं। गणितीय रूप से इसे इस प्रकार लिखा जा सकता है–

$$p \propto \frac{1}{V} \quad (\text{स्थिर } T \text{ तथा } n \text{ पर}) \qquad (5.1)$$

$$\Rightarrow p = k_1 \frac{1}{V} \qquad (5.2)$$

चित्र 5.5 (अ) विभिन्न तापों पर एक गैस के आयतन V तथा p के मध्य वक्र

चित्र 5.5 (ब) गैस के दाब तथा $\frac{1}{V}$ के मध्य वक्र

यहाँ k_1 समानुपातिक स्थिरांक है। स्थिरांक k_1 का मान गैस की मात्रा, गैस के ताप तथा उन इकाइयों, जिनके द्वारा p तथा V व्यक्त किए जाते हैं, पर निर्भर करता है। समीकरण 5.2 को पुनर्व्यवस्थित करने पर हम पाते हैं कि

$$pV = k_1 \qquad (5.3)$$

अर्थात् 'स्थिर ताप पर गैस की निश्चित मात्रा का आयतन तथा दाब का गुणनफल स्थिर होता है।' यदि गैस की निश्चित मात्रा को स्थिर ताप T पर दाब p_1 तथा आयतन V_1 से प्रसारित किया जाता है (जिससे आयतन V_2 तथा दाब P_2 हो जाए), तो 'बॉयल के नियम' के अनुसार

$$p_1V_1 = p_2V_2 = \text{स्थिरांक} \qquad (5.4)$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \qquad (5.5)$$

चित्र 5.5 में बॉयल के नियम को दो प्रकार के ग्राफीय निरूपण द्वारा प्रदर्शित किया गया है। चित्र 5.5 (अ) विभिन्न तापों पर समीकरण (5.3) का ग्राफ है। k_1 का मान प्रत्येक वक्र के लिए पृथक्-पृथक् है, क्योंकि किसी गैस के दिए गएं द्रव्यमान के लिए यह केवल ताप के साथ परिवर्तित होता है। प्रत्येक वक्र (Graph) भिन्न ताप से संबंधित है। इसे **समतापी वक्र** (स्थिर ताप वक्र) कहते हैं। उच्च वक्र उच्च ताप से संबंधित होते हैं। यह ध्यान देने योग्य बात है कि यदि गैस का दाब आधा किया जाता है, तो गैस का आयतन दोगुना हो जाता है। सारणी 5.1, 300 K पर 0.09 मोल CO_2 के आयतन पर दाब के प्रभाव को दर्शाती है।

सारणी 5.1 300 K पर 0.09 मोल CO_2 के आयतन पर दाब का प्रभाव

दाब/ 10^4 Pa	आयतन/ 10^{-3} m^3	$(1/V)$/ m^{-3}	pV/ 10^2 Pa m^3
2.0	112.0	8.90	22.40
2.5	89.2	11.2	22.30
3.5	64.2	15.6	22.47
4.0	56.3	17.7	22.50
6.0	37.4	26.7	22.44
8.0	28.1	35.6	22.48
10.0	22.4	44.6	22.40

चित्र 5.5 (ब) p तथा $1/V$ के मध्य ग्राफ को व्यक्त करता है। यह मूल बिंदु से गुजरती हुई सरल रेखा है। उच्च दाब पर गैस बॉयल के नियम से विचलन दर्शाती है। ऐसी परिस्थितियों में ग्राफ में सीधी रेखा प्राप्त नहीं होती है।

मात्रात्मक रूप से बॉयल के प्रयोग यह सिद्ध करते हैं कि गैस अत्यधिक संपीडिन होती है, क्योंकि जब एक गैस के दिए गए द्रव्यमान को संपीडित किया जाता है, तब उसके अणु कम स्थान घेरते हैं। इसका तात्पर्य यह है कि उच्च दाब पर गैस अधिक सघन हो जाती है। बॉयल के नियम का उपयोग करने पर गैस के दाब तथा घनतत्व के मध्य एक संबंध प्राप्त होता है। परिभाषा के अनुसार घनत्व d, आयतन V तथा द्रव्यमान m में संबंध $d = \frac{m}{V}$ है। यदि हम बॉयल के नियम के समीकरण 5.3 में से आयतन का मान इस संबंध में रखें, तो हमें यह संबंध प्राप्त होता है–

$$d = \left(\frac{m}{k_1}\right) p$$

यह प्रदर्शित करता है कि स्थिर ताप पर गैस के निश्चित द्रव्यमान का दाब घनत्व के समानुपाती होता है।

उदाहरण 5.1

जितना भी हो, एक गुब्बारे में कमरे के ताप पर हाइड्रोजन गैस भरी जाती है। यदि दाब को 0.2 bar से अधिक कर दिया जाता है, तो यह गुब्बारा फूट जाता है। यदि 1 bar दाब पर गैस 2.27 L आयतन घेरती है, तो कितने आयतन तक गुब्बारे को फुलाया जा सकता है?

हल

बॉयल के नियमानुसार $p_1 V_1 = p_2 V_2$

यदि $p_1 = 1$ bar तो, $V_1 = 2.27$ L,

$p_2 = 0.2$ bar तो,

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{1 \text{ bar } 2.27 \text{ L}}{0.2 \text{ bar}} = 11.35 \text{ L}$$

चूँकि गुब्बारा 0.2 bar दाब पर फूट जाता है, इसलिए उसे (गुब्बारे को) 11.35 L आयतन तक फुलाया जा सकता है।

5.5.2 चार्ल्स का नियम (ताप-आयतन संबंध)

गुब्बारा तकनीक को उन्नत बनाने के लिए चार्ल्स तथा गै-लुसैक ने गैसों पर विभिन्न प्रयोग किए। उनके अनुसंधान दर्शाते हैं कि स्थिर दाब पर निश्चित द्रव्यमान वाली गैस का आयतन ताप बढ़ाने पर बढ़ता तथा ताप कम करने पर घटता है। उन्होंने पाया कि ताप की प्रत्येक डिग्री में वृद्धि से गैस की निश्चित मात्रा के आयतन में उसके 0° C ताप के आयतन से $\frac{1}{273}$ वें भाग की वृद्धि होती है। अतः यदि 0° तथा t° C पर किसी गैस का आयतन क्रमशः V_0 तथा V_t हो, तो

$$V_t = V_0 + \frac{t}{273.15} V_0$$

$$\Rightarrow V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15}\right)$$

$$\Rightarrow V_t = V_0 \left(\frac{273.15 + t}{273.15}\right) \quad (5.6)$$

इस स्थिति में हम ताप के एक नए मापक्रम को इस प्रकार निर्धारित करते हैं कि नए मापक्रम में t°C को $T_t = 273.15 + t$ तथा 0°C को $T_0 = 273.15$ द्वारा दिया जाता है। इस नए ताप मापक्रम को **केल्विन ताप मापक्रम** अथवा **परम ताप (Absolute Temperature) मापक्रम** कहते हैं।

अत: सेल्सियस मापक्रम पर 0°C; परमताप मापक्रम पर 273.15 K के बराबर होता है। ध्यान देने योग्य तथ्य यह है कि **परम ताप मापक्रम में ताप को लिखते समय डिग्री के चिह्न का प्रयोग नहीं लिया जाता है।** केल्विन मापक्रम को **ताप का ऊष्मागतिक मापक्रम** भी कहते हैं। इसका उपयोग प्रत्येक वैज्ञानिक कार्य में किया जाता है।

अत: सेल्सियस मापक्रम से केल्विन मापक्रम प्राप्त करने के लिए हम 273 (अधिक परिशुद्ध रूप में 273.15) जोड़ देते हैं। यदि समीकरण 5.6 में हम $T_t = 273.15 + t$ तथा $T_0 = 273.15$ लिखें, तो निम्नलिखित संबंध प्राप्त होता है–

$$V_t = V_0 \left(\frac{T_t}{T_0}\right)$$

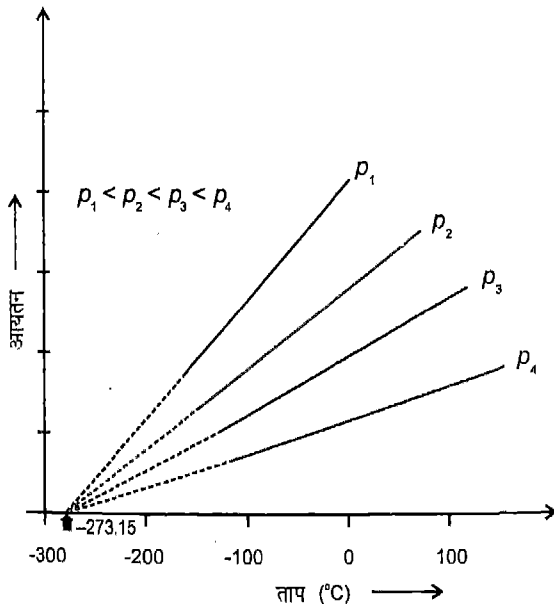
$$\Rightarrow \frac{V_t}{V_0} = \frac{T_t}{T_0} \tag{5.7}$$

अत: एक सामान्य समीकरण इस प्रकार लिखा जाता है–

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \tag{5.8}$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\frac{V}{T} = \text{स्थिरांक} = k_2 \tag{5.9}$$

अत: $V = K_2 T$ (5.10)

चित्र 5.6 आयतन एवं ताप (°C) के मध्य आरेख

स्थिरांक k_2 का मान गैस की मात्रा, गैस के दाब तथा वह इकाई (जिसमें आयतन V व्यक्त किया गया है) से निर्धारित किया जाता है।

समीकरण (5.10) चार्ल्स के नियम का गणितीय रूप है, जो व्यक्त करता है कि **स्थिर दाब पर एक गैस की निश्चित मात्रा का आयतन उसके परम ताप के समानुपाती होता है।** चार्ल्स ने पाया कि दिए गए दाब पर ताप (सेल्सियस में) तथा आयतन के मध्य ग्राफ सरल रेखा में होता है। इन्हें शून्य आयतन तक बढ़ाने पर प्रत्येक रेखा ताप अक्ष के –273.15 °C पर अंत: खंड बनाती है। विभिन्न दाब पर रेखाओं का ढाल भिन्न प्राप्त होता है, परंतु शून्य आयतन पर प्रत्येक रेखा ताप-अक्ष पर –273.15 °C पर मिलती है (चित्र 5.6)।

ताप तथा आयतन के मध्य ग्राफ की प्रत्येक रेखा को **समदाब** कहते हैं। यदि समीकरण 5.6 में t के मान को –273.15 °C द्वारा व्यक्त करें, तो चार्ल्स के प्रेक्षणों को व्यक्त किया जा सकता है। हम देखते हैं कि किसी गैस का आयतन –273.15 °C पर शून्य हो जाता है। इसका तात्पर्य यह है कि गैस का अस्तित्व नहीं रहता है। वास्तव में इस ताप पर पहुँचने से पूर्व ही प्रत्येक गैस द्रवित हो जाती है। वह न्यूनतम काल्पनिक ताप, जिसपर गैस शून्य आयतन घेरती है, को **परम शून्य (Absolute Zero)** कहते हैं। बहुत कम दाब तथा उच्च ताप पर प्रत्येक गैस 'बॉयल के नियम' का पालन करती है।

उदाहरण 5.2

प्रशांत महासागर में एक जहाज चलाते समय ताप 23.4°C पर एक गुब्बारे को 2L वायु से भरा गया। जब जहाज हिंद महासागर, जहाँ ताप 26.1°C पर पहुँचता है, में पहुँचेगा, तब गुब्बारे का आयतन क्या होगा ?

हल

$V_1 = 2\text{ L}$ $\quad T_2 = 26.1 + 273$

$T_1 = (23.4 + 273)\text{ K} = 299.1\text{ K}$

$= 296.4\text{ K}$

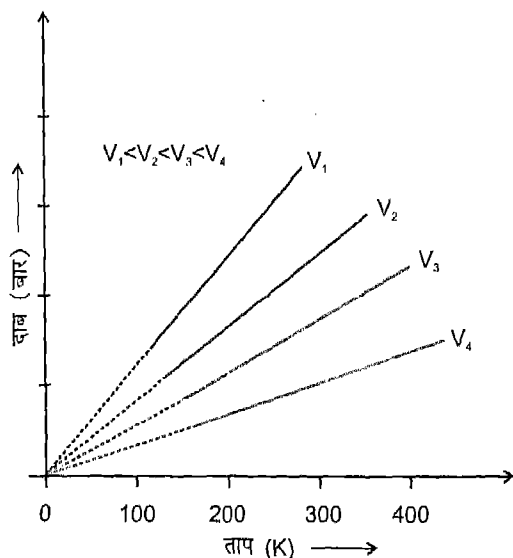
चार्ल्स के नियमानुसार

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow V_2 = \frac{2\text{ L} \times 299.1\text{ K}}{296.4\text{ K}} = 2\text{ L} \times 1.009 = 2.018\text{ L}$$

5.5.3 गे-लुसैक नियम (दाब-ताप संबंध)

स्वचालित वाहनों के टायरों में दाब प्रायः समान रहता है, परंतु गरमी के दिनों में यह अत्यधिक बढ़ जाता है। यदि दाब को अच्छी तरह समायोजित नहीं किया जाए, तो टायर फट जाएगा। सर्दी के दिनों में हम पाते हैं कि वाहन के टायर में दाब काफी कम हो जाता है। ताप एवं दाब के मध्य गणितीय संबंध को जोसेफ गै-लुसैक ने प्रतिपादित किया, जिसे **गै-लुसैक नियम** कहा जाता है। इसके अनुसार– **"स्थिर आयतन पर किसी निश्चित मात्रा वाली गैस का दाब उसके आयतन के समानुपाती होता है।"** गणितीय रूप में–

$$\frac{V}{T} = \text{स्थिरांक} = k_3$$

चित्र 5.7 : एक गैस के दाब तथा ताप (K) के मध्य आरेख (सम-आयतनी आरेख)

इस संबंध को बॉयल के नियम या चार्ल्स के नियम द्वारा भी निरूपित किया जा सकता है। स्थिर मोलर आयतन पर दाब तथा ताप (केल्विन) के मध्य आरेख को चित्र 5.7 में दर्शाया गया है। इसकी प्रत्येक रेखा को 'समायतनी' कहते हैं।

5.5.4 आवोगाद्रो नियम (आयतन-मात्रा संबंध)

सन् 1811 में इटली के वैज्ञानिक आवोगाद्रो ने डाल्टन का परमाणु सिद्धांत तथा गै-लुसैक संयुक्त आयतन सिद्धांत के संयुक्त निष्कर्ष से एक परिकल्पना दी, जिसे 'आवोगाद्रो नियम' के रूप में जाना जाता है। इसके अनुसार– **ताप तथा दाब की समान परिस्थितियों में समान आयतनवाली गैसों में समान संख्या में अणु होते हैं।** इसका तात्पर्य यह है कि जब ताप एवं दाब स्थिर रहता है, तो गैस का आयतन उसके अणुओं की संख्या पर या अन्य शब्दों में गैस की मात्रा पर निर्भर करता है।

गणितीय रूप में हम लिख सकते हैं–

$V \propto n$ (जहाँ n गैस के मोलों की संख्या है)

$$V = K_4 n \qquad (5.11)$$

एक मोल गैस में अणुओं की संख्या 6.023×10^{23} निर्धारित की गई है, जिसे 'आवोगाद्रो स्थिरांक' कहते हैं। यह वही संख्या है, जिसकी व्याख्या एकक 1 में मोल की परिभाषा के संदर्भ में हमने की है।

चूँकि गैस का आयतन मोलों की संख्या के समानुपाती होता है, अतः प्रत्येक गैस का एक मोल, मानक ताप एवं दाब (STP)*, जिसका तात्पर्य 273.15 K तथा 1 bar (10^5 Pascal) होता है, समान आयतन रखता है। STP पर आदर्श गैस का मोलर आयतन 22.7 L mol^{-1} होता है। कुछ गैसों का मोलर आयतन सारणी 5.2 में दिया गया है–

सारणी 5.2 : 273.15 K तथा 1 bar (STP) पर कुछ गैसों का लिटर प्रति मोल में मोलर-आयतन

ऑर्गन	22.37
कार्बन डाइऑक्साइड	22.54
डाइनाइट्रोजन	22.69
डाइऑक्सीजन	22.69
डाइहाइड्रोजन	22.72
आदर्श गैस	22.71

एक गैस के मोलों की संख्या की गणना इस प्रकार की जा सकती है–

$$n = \frac{m}{M} \qquad (5.12)$$

जहाँ m = अन्वेषण के दौरान गैस का द्रव्यमान तथा मोलर द्रव्यमान है, अतः

$$V = k_4 \frac{m}{M} \qquad (5.13)$$

* STP-प्रारंभ में STP की परिभाषा 0° से. तथा 1 Bar पर थी। इस परिभाषा के अनुसार STP पर आदर्श गैस का मोलर आयतन 22.4138 Litre mol^{-1} होता है।

मानक परिवेश ताप एवं दाब (SATP) की परिस्थितियाँ कुछ वैज्ञानिक कार्यों पर लागू होती हैं, जहाँ STP परिस्थितियों से तात्पर्य 298.15 K तथा 1 Bar (10^5 Pascal) है। अतः, STP (1 बार तथा 298.15 K) पर आदर्श गैस का मोलर आयतन 24.789 Litre mol^{-1} होता है।

समीकरण 5.13 को इस प्रकार पुनर्विन्यासित किया जा सकता है–

$$M = k_4 \frac{m}{V} = k_4 d \quad (5.14)$$

यहाँ d गैस का घनत्व है। समीकरण 5.14 से हम निष्कर्ष निकालते हैं कि किसी गैस का घनत्व उसके मोलर द्रव्यमान का समानुपाती होता है।

एक गैस, जो बॉयल के नियम, चार्ल्स के नियम तथा आवोगाद्रो के नियम का पूर्णत: पालन करती है, **आदर्श गैस** कहलाती है। यह गैस काल्पनिक है। ऐसा माना जाता है कि एक आदर्श गैस के अणुओं के मध्य बल अंतरा-अणुक बल उपस्थित नहीं होते हैं। वास्तविक गैस केवल कुछ विशेष परिस्थितियों में, जब अन्योन्य बल प्रायोगिक रूप से नगण्य होते हैं, इन नियमों का पालन करती है। अन्य सभी परिस्थितियों में वह आदर्श व्यवहार से विचलन दर्शाती है।

5.6 आदर्श गैस समीकरण

तीन नियमों, जिनका अध्ययन हम अब तक कर चुके हैं, को एक समीकरण के द्वारा जोड़ा जा सकता है। इसे **आदर्श गैस समीकरण** कहते हैं।

स्थिर T तथा n पर $V = \frac{1}{p}$ बॉयल का नियम

स्थिर p तथा n पर $V \propto T$ चार्ल्स का नियम

स्थिर p तथा T पर $V \propto n$ आवोगाद्रो का नियम

$$\text{अत:} \quad V \propto \frac{nT}{p} \quad (5.15)$$

$$V = R\frac{nT}{p} \quad (5.16)$$

R एक समानुपातिक स्थिरांक है। समीकरण 5.16 को पुनर्विन्यासित करने पर हम पाते हैं कि

$$pV = n\,RT \quad (5.17)$$

$$R = \frac{pV}{nT} \quad (5.18)$$

R को 'गैस नियतांक' कहते हैं। यह सभी गैसों के लिए समान होता है। अत: इसे **सार्वत्रिक गैस नियतांक** भी कहते हैं। समीकरण 5.17 को **आदर्श गैस समीकरण** कहते हैं। समीकरण 5.18 दर्शाती है कि R का मान उन इकाइयों पर निर्भर करता है, जिसमें p, V तथा T को मापा जाता है। यदि समीकरण में तीन चर ज्ञात हों, तो चौथे की गणना की जा सकती है। इस समीकरण से हम देखते हैं कि स्थिर ताप एवं दाब पर किसी गैस के n मोल समान आयतन रखते हैं, क्योंकि $V = \frac{nRT}{p}$ यहाँ n, R, T तथा p स्थिर है। जब किसी गैस का व्यवहार आदर्श व्यवहार के समान होता है, तो यह समीकरण किसी भी गैस पर लागू हो सकता है। STP परिस्थितियों में (273.15 K तथा 1 bar दाब) एक मोल आदर्श गैस का आयतन 22.7 Litre mol^{-1} होता है। इन परिस्थितियों में एक मोल आदर्श गैस के R के मान की गणना इस प्रकार की जा सकती है–

$$R = \frac{(10^5\ Pa)(22.71 \times 10^{-3}\ m^3)}{(1\ mol)(273.15\ K)}$$

$$= \frac{(10^5\ Nm)(22.71 \times 10^{-3}\ m^3)}{(1\ mol)(273.15\ K)}$$

$= 8.314\ Pa\ m^3\ K^{-1}\ mol^{-1}$ (चूँकि 1Nm = 1J)

$= 8.314 \times 10^{-2}\ bar\ L\ K^{-1}\ mol^{-1}$

$= 8.314\ J\ K^{-1} mol^{-1}$

STP परिस्थितियों (0°C तथा 1 वायुमंडलीय दाब) पर R का मान = 8.20578×10^{-2} L atm $K^{-1} mol^{-1}$ होता है।

आदर्श गैस समीकरण का संबंध इन चार चरों से है। किसी गैस की अवस्था की व्याख्या करता है। अत: इसे **अवस्था समीकरण** भी कहते हैं।

अब आदर्श गैस समीकरण पर पुन: विचार करें। यह चरों के समक्षणिक परिवर्तन के लिए है। यदि किसी निश्चित मात्रा वाली गैस का ताप T_1, आयतन V_1 तथा दाब p_1 से T_2, V_2 तथा p_2 तक परिवर्तित होता है, तो हम लिख सकते हैं कि

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = nR \quad \text{तथा} \quad \frac{p_2V_2}{T_2} = nR$$

$$\Rightarrow \quad \frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2} \quad (5.19)$$

समीकरण 5.19 एक उपयोगी समीकरण है। यदि उपरोक्त छ: चरों में से पाँच चरों के मान ज्ञात हों, तो अज्ञात चर की गणना समीकरण (5.19) द्वारा की जा सकती है। इस समीकरण को **संयुक्त गैस नियम** कहते हैं।

उदाहरण 5.3

25°C तथा 760 mm (Hg) दाब पर एक गैस 600 mL आयतन घेरती है। किसी अन्य स्थान पर, जहाँ ताप 10°C, आयतन 640 mL हो, गैस का दाब क्या होगा?

हल

$p_1 = 760$ mm (Hg), $V_1 = 600$ ml;

$T_1 = 25 + 273 = 298$ K

$V_2 = 640$ mL, $T_2 = 10 + 273 = 283$ K

संयुक्त गैस नियम के अनुसार $\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$

$$\Rightarrow p_2 = \frac{p_1V_1T_2}{T_1V_2}$$

$$\Rightarrow p_2 = \frac{(760\,\text{mm Hg})\times(600\,\text{mL})\times(283\,\text{K})}{(640\,\text{mL})\times(298\,\text{K})}$$

$$\Rightarrow p_2 = 676.6 \text{ mm (Hg)}$$

5.6.1 गैसीय पदार्थ का घनत्व एवं मोलर द्रव्यमान

आदर्श गैस समीकरण का पुनर्विन्यास करने पर हम पाते हैं कि

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

n को $\frac{m}{M}$ से प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं कि

$$\frac{m}{MV} = \frac{p}{RT} \quad (5.20)$$

$$\frac{d}{M} = \frac{p}{RT} \text{ (जहाँ d घनत्व है)} \quad (5.21)$$

समीकरण (5.21) को पुनर्व्यवस्थित करने पर हम एक गैस के मोलर द्रव्यमान की गणना करने के लिए निम्नलिखित संबंध प्राप्त करते हैं –

$$M = \frac{dRT}{p} \quad (5.22)$$

5.6.2 डाल्टन का आंशिक दाब का नियम

इस नियम को जॉन डॉल्टन ने सन् 1801 में प्रतिपादित किया। इसके अनुसार **अन्योन्य क्रिया से विहीन गैसों के मिश्रण का कुल दाब प्रत्येक गैस के आंशिक दाब के योग के बराबर होता है।** अर्थात् वह दाब जब इन गैसों को ताप की समान परिस्थितियों में, समान आयतन वाले पात्र में पृथक्-पृथक् बंद किया जाता है, प्रत्येक गैस द्वारा उत्पन्न किए गए दाब को **आंशिक दाब** कहते हैं। गणितीय रूप में–

$$p_{कुल} = p_1+p_2+p_3+\ldots\ldots \text{(स्थिर T, V पर)} \quad (5.23)$$

जहाँ $p_{कुल}$ गैसों के मिश्रण का कुल दाब है तथा p_1, p_2, p_3 गैसों के आंशिक दाब हैं।

गैसों को सामान्यत: जल के ऊपर एकत्र किया जाता है। अत: ये नम होती हैं। नमीयुक्त गैस, जिसमें जलवाष्प भी होती है, के वाष्पदाब में से जलवाष्पदाब घटाने पर शुष्क गैस के दाब की गणना की जा सकती है। जलवाष्प द्वारा लगाए जानेवाले दाब को 'जलीय तनाव' कहते हैं। विभिन्न ताप पर जल के जलीय तनाव को सारणी 5.3 में दिया गया है।

$$p_{शुष्क\ गैस} = p_{कुल} - \text{जलीय तनाव} \quad (5.24)$$

सारणी 5.3 विभिन्न ताप पर जल का जलीय तनाव (वाष्प-दाब)

ताप /K	दाब/bar	ताप /K	दाब/बार
273.15	0.0060	295.15	0.0260
283.15	0.0121	297.15	0.0295
288.15	0.0168	299.15	0.0331
291.15	0.0204	301.15	0.0372
293.15	0.0230	303.15	0.0418

मोल अंश के रूप में आंशिक दाब—माना ताप T पर V आयतनवाले पात्र में तीन गैसें, जिनका आंशिक दाब क्रमश: p_1, p_2, तथा p_3 है, रखी गई हैं, तो

$$p_1 = \frac{n_1RT}{V} \quad (5.25)$$

$$p_2 = \frac{n_2RT}{V} \quad (5.26)$$

$$p_3 = \frac{n_3RT}{V} \quad (5.27)$$

जहाँ n_1, n_2, तथा n_3 इन गैसों के मोलों की संख्या हैं

$$p_{कुल} = p_1 + p_2 + p_3$$

$$= n_1\frac{RT}{V} + n_2\frac{RT}{V} + n_3\frac{RT}{V}$$

$$= (n_1 + n_2 + n_3)\frac{RT}{V} \quad (5.28)$$

p_1 को $p_{कुल}$ से भाग देने पर हम पाते हैं कि–

$$\frac{p_1}{p_{total}} = \left(\frac{n_1}{n_1+n_2+n_3}\right)\frac{RTV}{RTV}$$

$$= \frac{n_1}{n_1+n_2+n_3} = \frac{n_1}{n} = x_1$$

जहाँ $n = n_1 + n_2 + n_3$

x_1 को पहली गैस का मोल अंश कहते हैं।

अतः $p_1 = x_1 \, p_{कुल}$

इसी प्रकार अन्य दो गैसों के लिए हम लिख सकते हैं–

$p_2 = x_2 \, p_{कुल}$ तथा $p_3 = x_3 p_{कुल}$

अतः एक सामान्य समीकरण को इस प्रकार लिखा जा सकता है–

$$p_i = x_i \, p_{कुल} \qquad (5.29)$$

जहाँ p_i तथा x_i, i गैस के क्रमशः आंशिक दाब और मोल अंश हैं। यदि गैसों के मिश्रण का कुल दाब ज्ञात हो, तो समीकरण 5.29 के द्वारा प्रत्येक गैस से उत्पन्न आंशिक दाब को ज्ञात किया जा सकता है।

उदाहरण 5.4

एक नीऑन-डाइऑक्सीजन मिश्रण में 70.6 ग्राम डाइऑक्सीजन तथा 167.5 ग्राम नीऑन है, यदि गैसों के मिश्रण का कुल दाब 25 bar हो, तो मिश्रण में नीऑन तथा डाइऑक्सीजन का आंशिक दाब क्या होगा?

हल

डाइऑक्सीजन के मोलों की संख्या $= \dfrac{70.6\,g}{32\,g\,mol^{-1}}$

$= 2.21$ mol

नीऑन के मोलों की संख्या $= \dfrac{167.5\,g}{20\,g\,mol^{-1}}$

$= 8.375$ mol

डाइऑक्सीजन के मोल अंश $= \dfrac{2.21}{2.21 + 8.375}$

$= \dfrac{2.21}{10.585} = 0.21$

नीऑन के मोल अंश $= \dfrac{8.29}{10.50} = 0.79$

अन्य रूप में नीऑन का मोल अंश $= 1 - 0.21 = 0.79$

गैस का आंशिक दाब = मोल अंश × कुल दाब

ऑक्सीजन का आंशिक दाब

$= 0.21 \times 25$ (bar) $= 5.25$ (bar)

नीऑन का आंशिक दाब

$= 0.79 \times 25$ (bar) $= 19.75$ (bar)

5.7 गैसों का अणुगतिक सिद्धांत

यहाँ हमने अनेक नियमों (बॉयल नियम, चार्ल्स नियम आदि) का अध्ययन किया जो वैज्ञानिकों द्वारा दिए गए प्रायोगिक तथ्यों का संक्षिप्त कथन है। इन वैज्ञानिक विधियों का प्रयोग सावधानीपूर्वक करने पर हम पाते हैं कि कोई निकाय विभिन्न परिस्थितियों में कैसे व्यवहार करता है। जब प्रायोगिक तथ्य स्थापित हो जाते हैं, तब वैज्ञानिक यह जानने के लिए उत्सुक रहते हैं कि निकाय इस प्रकार का व्यवहार क्यों करता है? उदाहरणार्थ – गैस नियम बताते हैं कि जब दाब बढ़ाया जाता है, तब गैस संपीडित होती हैं, परंतु हमें यह भी जानना चाहिए कि जब गैस संपीडित की जाती है, तब उसके आण्विक स्तर पर क्या होता है? इन प्रश्नों के उत्तर देने के लिए एक सिद्धांत बनाया गया। यह सिद्धांत हमारे अवलोकनों को अच्छी तरह समझने में एक मॉडल का कार्य करता है। वह सिद्धांत, जो गैसों के व्यवहार का स्पष्टीकरण देता है, 'गैसों का अणुगति सिद्धांत' कहलाता है। यह परमाण्वीय तथा आण्विक सिद्धांत का प्रसार है।

गैसों के अणुगति सिद्धांत के प्रमुख अभिगृहीत नीचे दिए गए हैं। ये अभिगृहीत उन अणु तथा परमाणुओं से संबंधित हैं, जिनको देखा नहीं जा सकता है। अतः ये सिद्धांत गैसों के सूक्ष्मदर्शी प्रतिरूप हैं। गैसों के अणुगति सिद्धांत पर आधारित गणनाएँ तथा अनुमान इनके प्रायोगिक प्रेक्षणों के अनुरूप होते हैं तथा इस मॉडल के संशुद्ध रूप को स्थापित करते हैं –

गैस अधिक संख्या में समरूप कणों (परमाणु या अणु) से मिलकर बनी होती है। ये कण इतने छोटे-छोटे तथा इतने दूर-दूर होते हैं कि गैस-अणुओं का कुल आयतन उनके मध्य के रिक्त स्थान की तुलना में नगण्य होता है। यह अभिगृहीत गैसों की उच्च्व संपीड्यता को व्यक्त करता है।

सामान्य ताप एवं दाब पर गैस-कणों के मध्य कोई आकर्षण बल नहीं होता है। इस अभिगृहीत का आधार यह है कि गैस प्रसारित होकर उनके लिए उपलब्ध स्थान को पूर्णतः घेर लेती है तथा सामान्य ताप एवं दाब पर द्रवीकृत नहीं होती है।

गैस के कण लगातार गतिक अवस्था में रहते हैं। यदि वे कण स्थिर अवस्था में होते, तो गैसें एक निश्चित आकृति ग्रहण कर लेतीं, परंतु ऐसा प्रेक्षित होता नहीं है।

गैस के कण प्रत्येक संभव दिशा में सीधी रेखा में गमन करते रहते हैं। अपनी गति के दौरान ये आपस में अथवा पात्र की दीवार से टकराते रहते हैं। गैस के द्वारा उत्पन्न दाब, पात्र की

दीवारों पर गैस के अणुओं द्वारा किए गए प्रहारों का परिणाम होता है।

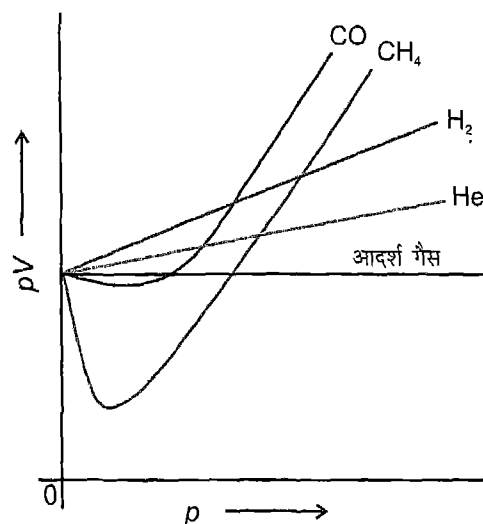
गैस के अणुओं के मध्य संघट्ट पूर्णत: प्रत्यास्थ होती है। इसका तात्पर्य यह है कि संघट्ट के पूर्व एवं पश्चात् अणुओं की ऊर्जा समान रहती है। संघट्ट में अणुओं के मध्य ऊर्जा का विनिमय हो सकता है, अर्थात् विशिष्ट अणु की ऊर्जा में परिवर्तन हो सकता है, परंतु कुल ऊर्जा स्थिर बनी रहती है। यह अभिगृहीत इस तथ्य पर आधारित है कि गैस का स्वत: शीतलन या ऊष्मन नहीं होता है। यदि गैस के अणुओं की गति रुक जाए, तो वे एकत्र हो जाएँगे, जो वास्तविक प्रेक्षण के विपरीत या प्रतिकूल होगा।

किसी भी समय गैस के विभिन्न कणों का वेग भिन्न-भिन्न होता है। फलस्वरूप विभिन्न गतिज ऊर्जाएँ होती हैं। यह तथ्य सही प्रतीत होता है, क्योंकि जैसे ही अणु संघट्ट करते हैं, वैसे ही उनके वेगों में परिवर्तन हो जाता है। यदि सभी अणुओं के प्रारंभिक वेग समान हों, तो भी संघट्ट के उपरांत उनकी एकरूपता समाप्त हो जाती है। परिणामत: उनके वेग भिन्न-भिन्न हो जाते हैं। यह वेग लगातार परिवर्तित होता रहता है। इसके बावजूद निश्चित ताप पर वेगों का वितरण समान बना रहता है।

यदि एक अणु में विभिन्न वेग होते हैं, तो उसकी विभिन्न गतिज ऊर्जाएँ होंगी। ऐसी परिस्थितियों में हम केवल औसत गतिज ऊर्जा की बात कर सकते हैं। अणुगति सिद्धांत में ऐसा माना गया है कि गैस के अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा उसके परम ताप के समानुपाती होती है। ऐसा देखा गया है कि ताप बढ़ाने पर गैस का प्रसार होता है एवं यदि आयतन स्थिर रखा जाए, तो दाब बढ़ता है (चार्ल्स तथा गै-लुसैक का नियम)। गैस को गरम किए जाने पर कणों की गतिज ऊर्जा बढ़ जाती है, जिससे ये पात्र की दीवार पर अधिक तेजी से प्रहार करते हैं। फलत: अधिक दाब उत्पन्न होता है।

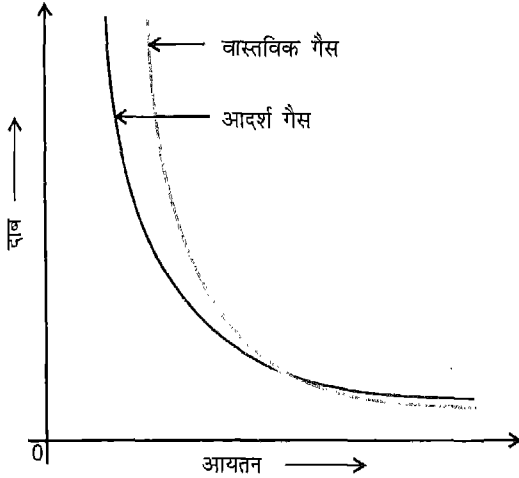
गैसों का अणुगति सिद्धांत सैद्धांतिक रूप से दाब-आयतन के मध्य संबंध तथा गैसों के नियम (जिनका अध्ययन हम पूर्व खंडों में कर चुके हैं) को प्रतिपादित करता है।

[illegible]

गैसों का सैद्धांतिक प्रतिरूप प्रायोगिक अवलोकनों के संगत है। कठिनाई तब उत्पन्न होती है, जब हम यह जानने का प्रयास करते हैं कि $pV = nRT$ का संबंध कब तक गैसों के ताप-दाब-आयतन के मध्य संबंध को बनाए रखता है। इस तथ्य का पता लगाने के लिए हम गैसों के pV को p के विरुद्ध आरेख खींचते हैं। बॉयल के नियमानुसार, स्थिर ताप पर pV स्थिर होना चाहिए तथा pV और p के मध्य आरेख में सीधी रेखा (जो अक्ष के समानांतर है) प्राप्त होनी चाहिए। चित्र 5.8, 273 K पर विभिन्न गैसों के इस प्रकार के आरेख (जो वास्तविक आँकड़ों पर आधारित हैं) को दर्शाता है।

चित्र 5.8 आदर्श गैस तथा वास्तविक गैस के लिए pV तथा p के मध्य आरेख

यह आसानी से देखा जा सकता है कि स्थिर ताप पर वास्तविक गैसों के लिए pV तथा p के मध्य आरेख में सीधी रेखा प्राप्त नहीं होती है। इसमें आदर्श व्यवहार से स्पष्ट विचलन दिखाई देता है तथा दो प्रकार के वक्र दिखाई देते हैं। इस वक्र में डाइहाइड्रोजन तथा हीलियम के लिए दाब बढ़ाने पर pV का मान भी बढ़ता जाता है। कार्बन मोनोऑक्साइड तथा मेथेन के लिए द्वितीय प्रकार का वक्र मिलता है। इस प्रकार के वक्र में प्रारंभ में आदर्श व्यवहार से ऋणात्मक विचलन मिलता है। दाब बढ़ाने पर प्रारंभ में pV का मान कम होकर, न्यूनतम स्तर तक पहुँचता है, फिर बढ़ता है और आदर्श गैस की रेखा को पार करके लगातार धनात्मक विचलन दर्शाता है। अत: प्रेक्षित होता है कि वास्तविक गैसें बॉयल नियम, चार्ल्स नियम तथा आवोगाद्रो नियम का पूर्ण: पालन सभी स्थितियों में नहीं करती हैं।

जब दाब-आयतन आरेख खींचा जाता है, तब आदर्श व्यवहार से विचलन आभासी हो जाता है। वास्तविक गैसों के लिए दाब-आयतन आरेख के प्रायोगिक आँकड़े तथा आदर्श गैस के लिए बॉयल के नियमानुसार सैद्धांतिक रूप की गणनाएँ

संपाती होनी चाहिए। चित्र 5.9 में यह आरेख दिखाए हैं। उच्च दाब पर मापित आयतन परिकलित आयतन से अधिक होता है, जबकि निम्न दाब पर मापित तथा परिकलित आयतन एक-दूसरे के समीप होते हैं।

चित्र 5.9 आदर्श गैस तथा वास्तविक गैस के लिए दाब-आयतन के मध्य आरेख

ऐसा देखा गया कि वास्तविक गैसें सभी परिस्थितियों में बॉयल, चार्ल्स तथा आवोगाद्रो के नियम का पूर्ण पालन नहीं करती हैं। अब दो प्रश्न उभरते हैं–

(i) गैस आदर्श व्यवहार से विचलन क्यों दर्शाती है?

(ii) वे कौन सी परिस्थितियाँ हैं, जो गैस को आदर्शत्व से विचलित करती हैं?

यदि हम गैसों के अणु-गति सिद्धांत की अभिधारणा पर पुनर्विचार करें, तो हमें इन प्रश्नों का उत्तर मिल जाएगा। हम पाते हैं कि अणु-गति सिद्धांत की दो कल्पनाएँ सही नहीं हैं। वे हैं–

(क) गैस के अणुओं के मध्य कोई आकर्षण-बल नहीं होता।

(ख) गैस के अणुओं का आयतन गैस द्वारा घेरे गए आयतन की तुलना में बहुत कम होता है।

अभिधारणा (क) केवल तब सही है, जब गैस कभी भी द्रवीकृत न हो, लेकिन हम जानते हैं कि ठंडी करने पर तथा संपीडित करने पर गैस को द्रवीकृत किया जा सकता है तथा द्रव के अणुओं को संपीडित करना कठिन होता है, अर्थात् प्रतिकर्षण बल इतने प्रभावी होते हैं कि सूक्ष्म आयतन में अणुओं के अपमर्दन का विरोध करते हैं। यदि अभिगृहीत (ख) सही है, तो दाब-आयतन आरेख में वास्तविक गैस के प्रायोगिक आँकड़े तथा बॉयल के नियम पर आधारित सैद्धांतिक परिकलन एक-दूसरे के संपाती होने चाहिए।

वास्तविक गैस आदर्श व्यवहार से विचलन इसलिए दर्शाती हैं, क्योंकि अणु आपस में अन्योन्य क्रिया करते हैं। आकर्षण बल अणुओं को पास-पास लाने का प्रयास करते हैं, जबकि प्रतिकर्षण बल अणुओं को एक-दूसरे से दूर करने का प्रयास करते हैं। उच्च दाब पर गैस के अणु पूर्ण प्रतिघात के साथ पात्र की दीवार से नहीं टकराते हैं, क्योंकि आण्विक आकर्षण बल के कारण वे पीछे की ओर अन्य अणुओं के साथ आकर्षण बल महसूस करते हैं। यह गैस के अणुओं द्वारा पात्र की दीवार पर उत्पन्न दाब को प्रभावित करता है। अत: वास्तविक गैस के द्वारा उत्पन्न दाब आदर्श गैस के दाब से कम होता है।

$$p_{\text{आदर्श}} = p_{\text{वास्तविक}} + \frac{an^2}{V^2} \qquad (5.30)$$

प्रेक्षित दाब, संशोधित पद

यहाँ a एक स्थिरांक है।

इस स्थिति में प्रतिकर्षण बल भी सार्थक हो जाते हैं। प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रियाएँ लघु मात्रा में होती हैं तथा जब अणु एक-दूसरे के लगभग संपर्क में होते हैं, तब ये सार्थक हो जाती हैं। यह स्थिति उच्च दाब पर उत्पन्न होती है। प्रतिकर्षण बल अणुओं को सूक्ष्म, परंतु अभेद्य गोले की भाँति व्यवहार करने के लिए प्रेरित करते हैं। अणुओं के द्वारा घेरा गया आयतन भी सार्थक हो जाता है, क्योंकि अणु V आयतन में विचरण के स्थान पर $(V - nb)$ आयतन में विचरण करने के लिए प्रतिबंधित हो जाते हैं, जहाँ nb गैस के अणुओं द्वारा घेरे गए वास्तविक आयतन के लगभग बराबर है। b एक स्थिरांक है। दाब आयतन के इन संशोधनों को ध्यान में रखते हुए हम समीकरण 5.17 को इस प्रकार लिख सकते हैं–

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad (5.31)$$

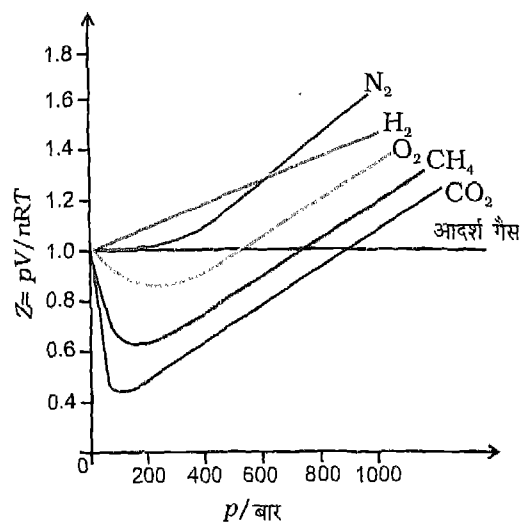
समीकरण 5.31 को 'वांडरवाल समीकरण' कहते हैं। n गैस के मोलों की संख्या है। a तथा b वांडरवाल स्थिरांक हैं, जिनका मान गैस के चारित्रिक गुणों पर निर्भर करता है। a का मान गैस के अणुओं में अंतरा-अणुक आकर्षण बल का परिमाण है, जो ताप एवं दाब पर निर्भर नहीं करता है।

कम ताप पर भी अंतरा-अणुक बल सार्थक हो जाते हैं, क्योंकि अणु कम ऊर्जा से गमन करते हैं, जिससे ये अणु

एक-दूसरे से आकर्षण बल से बंधे होते हैं। वास्तविक गैस तब आदर्श व्यवहार प्रदर्शित करती है, जब अंतर-अणुक बल प्रायोगिक रूप से नगण्य हो जाए। वास्तविक गैस तब भी आदर्श व्यवहार प्रदर्शित करती है, जब दाब शून्य हो जाए।

आदर्श व्यवहार से विचलन को संपीड्यता कारक Z द्वारा मापा जा सकता है, जो p, V तथा nRT के गुणनफल का अनुपात होता है। गणितीय रूप में

$$Z = \frac{pV}{nRT} \quad (5.32)$$

आदर्श गैसों के लिए Z = 1 होता है, क्योंकि सभी ताप एवं दाब पर $pV = nRT$ होता है। Z एवं p के मध्य आरेख खींचने पर सीधी रेखा प्राप्त होती है, जो दाब अक्ष के समानांतर होती है। (चित्र 5.10)। इन गैसों में Z का मान इकाई से विचलित हो जाता है, जो आदर्शत्व से विचलन दर्शाती हैं। निम्नत्व दाब पर लगभग सभी गैसों के लिए $Z \approx 1$ होता है। वे आदर्श गैस की भाँति व्यवहार करती हैं, परंतु उच्च दाब पर सभी गैसों के लिए $Z > 1$ होता है। अर्थात् इन्हें संपीडित करना कठिन होता है। मध्यवर्ती दाब पर $Z < 1$ होता है। अत: **जब गैस द्वारा घेरा गया आयतन बहुत अधिक हो, तो वास्तविक गैस आदर्श गैस की भाँति व्यवहार दर्शाती है, क्योंकि ऐसी स्थिति में अणुओं का आयतन नगण्य माना जा सकता है।** अन्य शब्दों में — जब दाब बहुत निम्न होता है, तो गैस का व्यवहार अधिक आदर्श हो जाता है। किस दाब तक गैस आदर्श नियमों का पालन करेगी, यह गैसों की प्रकृति तथा ताप पर निर्भर करता है। वह ताप, जिसपर कोई वास्तविक गैस पर्याप्त दाब की मात्रा में आदर्श गैस की भाँति व्यवहार करती है, **बॉयल ताप** या **बॉयल बिंदु** कहलाता है। एक गैस का बॉयल बिंदु गैस की प्रकृति पर निर्भर करता है। बॉयल बिंदु से ऊपर वास्तविक गैस आदर्शता से धनात्मक विचलन दर्शाती है तथा Z का मान एक से अधिक होता है। अणुओं के मध्य आकर्षण बल बहुत क्षीण होते हैं। बॉयल बिंदु से नीचे दाब बढ़ाने पर वास्तविक गैसों का Z का मान प्रारंभ में कम होता है तथा पुन: दाब बढ़ाने पर Z का मान लगातार बढ़ता चला जाता है। उपरोक्त व्याख्या से यह स्पष्ट होता है कि उच्च ताप तथा निम्न दाब पर वास्तविक गैस आदर्श व्यवहार दर्शाती है। विभिन्न गैसों के लिए ये परिस्थितियाँ भिन्न-भिन्न होती हैं।

चित्र 5.10: कुछ गैसों के संपीड्यता कारक में परिवर्तन

यदि हम निम्नलिखित व्युत्पन्न को देखें, तो Z के संदर्भ में हमें और अधिक जानकारी प्राप्त होती है।

$$Z = \frac{pV_{\text{वास्तविक}}}{nRT} \quad (5.33)$$

यदि गैस आदर्श व्यवहार दर्शाए, तो

$$V_{\text{आदर्श}} = \frac{nRT}{p}$$

$\frac{nRT}{p}$ के इस मान को समीकरण 5.33 में रखने पर हम पाते हैं कि

$$Z = \frac{V_{\text{वास्तविक}}}{V_{\text{आदर्श}}} \quad (5.34)$$

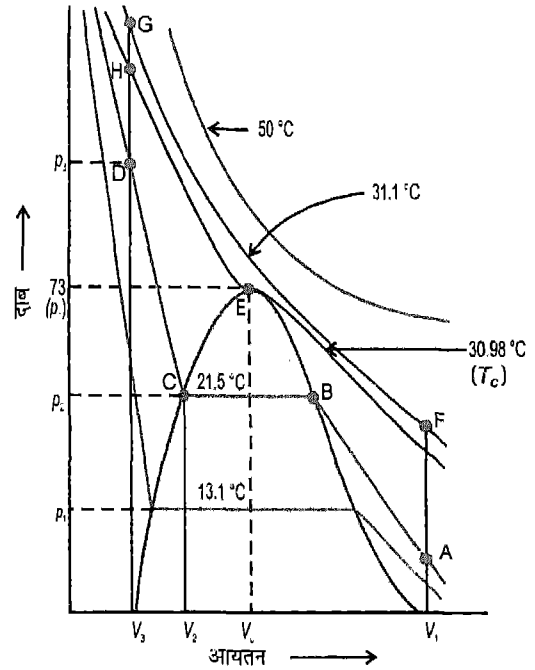
समीकरण 5.34 से स्पष्ट है कि संपीड्यता गुणांक गैस के वास्तविक मोलर आयतन तथा उसी ताप एवं दाब पर आदर्श गैस के मोलर आयतन का अनुपात होता है। इस खंड में हम अध्ययन करेंगे कि गैसीय तथा द्रव अवस्था में विभेद करना संभव नहीं है तथा कम आयतन और उच्च आण्विक आकर्षण के क्षेत्र में द्रव को गैस की नैरंतर्य अवस्था माना जा सकता है। हम यह भी देखेंगे कि गैसों के द्रवीकरण के लिए उपयुक्त परिस्थितियों के लिए समतापी वक्रों का उपयोग किस प्रकार किया जाता है।

5.9 गैसों का द्रवीकरण

किसी पदार्थ की गैस तथा द्रव अवस्था के लिए दाब-आयतन-ताप संबंधों के पूर्ण आँकड़े प्रथम बार थॉमस ऐन्ड्रूज ने कार्बन डाइऑक्साइड के लिए दिए। उन्होंने विभिन्न तापों पर कार्बन

डाइऑक्साइड के समतापी आरेख खींचे (चित्र 5.11)। बाद में यह पाया गया कि वास्तविक गैसें कार्बन डाइऑक्साइड के समान व्यवहार दर्शाती हैं। ऐन्ड्रूज ने देखा कि उच्च ताप पर समतापी आरेख आदर्श गैस के समतापी आरेख के समान होते हैं। उन्होंने यह भी पाया कि उच्च दाब पर भी गैस को द्रवित नहीं किया जा सकता है। जब ताप कम किया जाता है, तो वक्र की आकृति परिवर्तित हो जाती है तथा आँकड़े आदर्श व्यवहार से विचलन दर्शाते हैं। 30.98°C पर 73 वायुमंडलीय दाब से पूर्व कार्बन डाइऑक्साइड गैस द्रव अवस्था में रहती है (चित्र 5.11 में बिंदु E)। 73 वायुमंडलीय दाब पर कार्बन डाइऑक्साइड पहली बार द्रव अवस्था में प्रकट होती है। 30.98°C ताप कार्बन डाइऑक्साइड का **क्रांतिक ताप** (T_c) कहलाता है। यह वह अधिकतम ताप है, जिसपर द्रव कार्बन डाइऑक्साइड प्राप्त होती है तथा अधिक ताप पर यह गैस होती है।

क्रांतिक ताप पर एक मोल गैस का आयतन **क्रांतिक आयतन** (V_c) तथा इस ताप पर दाब **क्रांतिक दाब** (p_c) कहलाता है।

क्रांतिक ताप, क्रांतिक दाब तथा क्रांतिक आयतन को 'क्रांतिक स्थिरांक' कहते हैं। पुनः दाब बढ़ाने पर द्रव कार्बन डाइऑक्साइड संपीडित हो जाती है। खड़ी रेखा द्रव कार्बन डाइऑक्साइड के समतापी आरेख को प्रदर्शित करती है। अत्यधिक दाब बढ़ाने पर संपीड्यता में सूक्ष्म न्यूनता द्रवों की कम संपीड्यता को प्रदर्शित करती है। 21.5°C पर बिंदु B तक कार्बन डाइऑक्साइड गैस अवस्था में रहती है। बिंदु B पर विशिष्ट आयतन का द्रव प्राप्त होता है। इसके उपरांत संपीडन पर दाब परिवर्तित नहीं होता है। द्रव तथा गैस कार्बन डाइऑक्साइड साथ-साथ रहती है। दाब पुनः बढ़ाने पर गैस का संघनन अधिक होता है तथा बिंदु C प्राप्त होता है। बिंदु C पर पूरी गैस संघनित हो जाती है। तत्पश्चात् पुनः दाब बढ़ाने पर द्रव बहुत कम संपीडित होता है तथा एक अतिप्रवण रेखा मिलती है। V_2 से V_3 तक आयतन में सूक्ष्म संपीडन p_2 से p_3 दाब को अतिप्रवण बनाता है (चित्र 5.11)। 30.98°C (क्रांतिक ताप) से नीचे प्रत्येक वक्र इसी प्रकार की प्रवृत्ति प्रदर्शित करता है। कम ताप पर केवल क्षैतिज रेखा की लंबाई में वृद्धि होती है। क्रांतिक बिंदु पर क्षैतिज भाग एक बिंदु में विलीन हो जाता है। अतः हम देखते हैं कि चित्र 5.11 में बिंदु A गैसीय अवस्था को प्रदर्शित करता है। D बिंदु द्रव अवस्था को प्रदर्शित करता है, जबकि इस बिंदु से नीचे गुंबदनुमा आकृति में कार्बन डाइऑक्साइड की द्रव तथा गैसीय अवस्था साम्यावस्था में होती है। सभी गैसें स्थिर ताप पर संपीडन (समतापी संपीडन) पर

चित्र 5.11: विभिन्न तापों पर कार्बन डाइऑक्साइड के समतापी आरेख

कार्बन डाइऑक्साइड के समान व्यवहार प्रदर्शित करती हैं। उपरोक्त व्याख्या यह भी दर्शाती है कि द्रवीकरण के लिए गैसों को क्रांतिक ताप से नीचे ठंडा किया जा सकता है। क्रांतिक ताप वह अधिकतम ताप होता है, जिसपर द्रवीकृत गैस प्रथम बार दिखाई देती है। स्थायी गैसों (अर्थात् वे गैसें, जो Z के मान में लगातार धनात्मक विचलन प्रदर्शित करती हैं) के द्रवीकरण के लिए ताप में कमी के साथ-साथ पर्याप्त संपीडन आवश्यक होता है। संपीडन, गैस के अणुओं को पास-पास लाता है, जबकि ताप कम करने से अणुओं का गमन कम हो जाता है, अर्थात् अंतराणुक अन्योन्य क्रिया ही कम गतिशील अणुओं को पास-पास करती है तथा गैस द्रवीकृत हो जाती है। एक गैस को द्रव में तथा द्रव को गैस में एक प्रावस्था में रहते हुए परिवर्तित किया जा सकता है। उदारणार्थ– चित्र 5.11 में ताप बढ़ाने पर जब हम बिंदु A से F की ओर जाते हैं, तब इस समतापी वक्र (31.1°C) के सहारे स्थिर ताप पर गैस को संपीडित करने पर बिंदु G मिलता है। इसके पश्चात् हम ताप कम करके ऊर्ध्वाधर नीचे की ओर बिंदु D पर जाते हैं। जैसे ही हम बिंदु H को पार करते हैं, वैसे ही हमें द्रव प्राप्त होता है, परंतु कहीं भी दो प्रावस्थाएँ उपस्थित नहीं होती हैं। यदि यह प्रक्रिया क्रांतिक ताप पर संपन्न होती है, तो पदार्थ केवल एक ही प्रावस्था में रहता है।

अतः द्रव तथा गैसीय अवस्था में सातत्य (निरंतरता) है इस सातत्य अवस्था को पहचानने के लिए गैस तथा द्रव के लिए तरल पद को प्रयोग में लाया जाता है। अतः द्रव को गैस के संघनित रूप में देखा जा सकता है। जब तरल, क्रांतिक ताप से कम ताप पर होता है (तथा उसका आयतन गुंबदनुमा आकृति में हो) तो द्रव तथा गैस में विभेद किया जा सकता है, क्योंकि इस परिस्थिति में द्रव तथा गैस साम्यावस्था में होते हैं और दो प्रावस्थाओं के मध्य विभेदकारी परत दिखाई देती है। इस विभेदी परत की अनुपस्थिति में हम किसी भी विधि द्वारा इन दो अवस्थाओं में विभेद नहीं कर सकते हैं। क्रांतिक ताप पर गैस में द्रव का परिवर्तन अप्रत्यक्ष तथा सतत होता है, दो परतों को पृथक् करनेवाली सतह अदृश्य हो जाती है (खंड 5.10.1)। क्रांतिक ताप से नीचे किसी भी गैस को केवल दाब बढ़ाकर द्रवीकृत किया जा सकता है। इसे उस पदार्थ की वाष्प कहते हैं। क्रांतिक ताप से नीचे कार्बन डाइऑक्साइड को 'कार्बन डाइऑक्साइड वाष्प' कहते हैं। कुछ पदार्थों के क्रांतिक स्थिरांकों के मान सारणी 5.4 में दिए गए हैं।

सारणी 5.4 कुछ पदार्थों के क्रांतिक स्थिरांक

पदार्थ	T_c /K	p_c /bar	V_c/dm^3 mol^{-1}
H_2	33.2	12.97	0.0650
He	5.3	2.29	0.0577
N_2	126.	33.9	0.0900
O_2	154.3	50.4	0.0744
CO_2	304.10	73.9	0.0956
H_2O	647.1	220.6	0.0450
NH_3	405.5	113.0	0.0723

उदाहरण 5.5

एक गैस चारित्रिक क्रांतिक ताप रखती है, जिसके परिमाण गैस के अणुओं के मध्य अंतराणुक बलों पर निर्भर करता है। अमोनिया तथा कार्बन डाइऑक्साइड के क्रांतिक ताप क्रमशः 405.5K तथा 304.10K है। यदि ताप को 500K से समातापी ताप तक कम करें, तो कौन सी गैस पहले द्रवीकृत होगी?

हल

अमोनिया का द्रवीकरण पहले होगा, क्योंकि इसका क्रांतिक ताप पहले प्राप्त हो जाएगा। कार्बन डाइऑक्साइड के द्रवीकरण के लिए और अधिक शीतलन करना होगा।

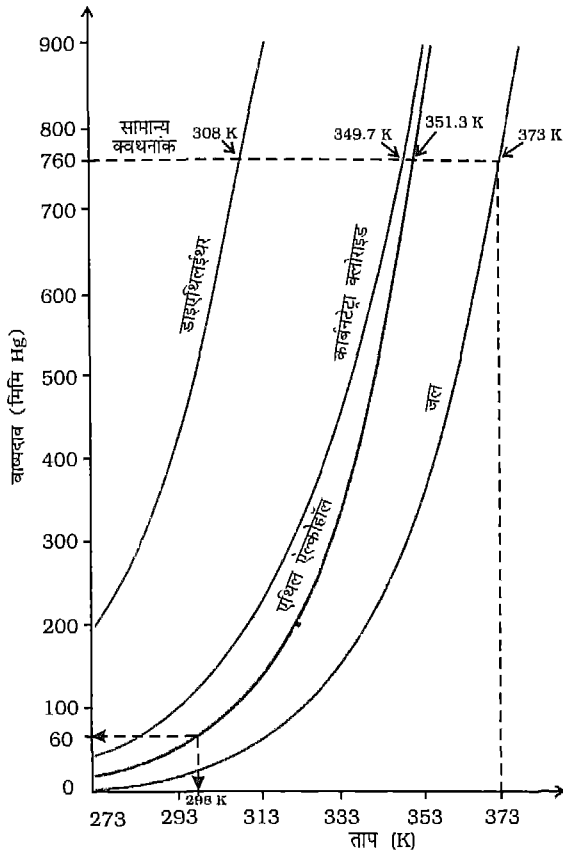
5.10 द्रव अवस्था

गैस अवस्था की तुलना में, द्रव अवस्था में अंतराअणुक बल अधिक प्रबल होते हैं। उनके अणु इतने पास-पास होते हैं कि उनके मध्य रिक्त स्थान बहुत कम होता है। सामान्य परिस्थितियों में गैस की तुलना में द्रव अधिक सघन होते हैं।

द्रवों के अणु अंतराअणुक आकर्षण बलों द्वारा बंधे रहते हैं द्रवों का आयतन निश्चित होता है। क्योंकि अणु एक-दूसरे से पृथक् नहीं होते हैं, जबकि द्रव के अणु मुक्त रूप से गमन करते रहते हैं, जिससे द्रव प्रवाहित होते हैं। द्रव को एक पात्र से दूसरे पात्र में डाला जा सकता है तथा जिस पात्र में उसे रखा जाता है, उसी की आकृति ग्रहण कर लेता है। इस खंड में हम द्रव के कुछ गुणों, जैसे– वाष्पदाब, पृष्ठतनाव तथा श्यानता का अध्ययन करेंगे।

5.10.1 वाष्पदाब

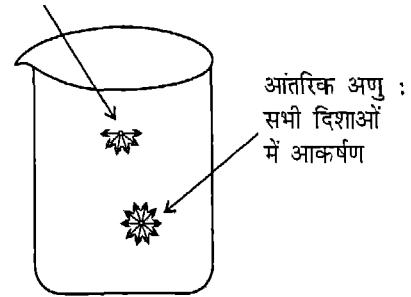
यदि एक निर्वातित पात्र को द्रव से आंशिक रूप से भरा जाता है, तो द्रव का कुछ भाग वाष्पीकृत होकर पात्र के शेष आयतन को भर देता है। प्रारंभ में द्रव वाष्पित होता है तथा वाष्प के द्वारा द्रव की सतह पर लगाए गए दाब (वाष्प दाब) में वृद्धि होती जाती है। कुछ समय पश्चात् यह स्थिर हो जाता है तथा द्रव-अवस्था एवं वाष्प-अवस्था के मध्य साम्य स्थापित हो जाता है। इस अवस्था में वाष्पदाब **साम्य वाष्पदाब** अथवा **संतृप्त वाष्पदाब** कहलाता है। चूँकि वाष्पन की प्रक्रिया ताप पर आधारित होती है, अतः किसी द्रव के वाष्पदाब की चर्चा करते समय ताप का उल्लेख करना आवश्यक होता है।

जब द्रव को खुले पात्र में गरम किया जाता है, तब वह अपनी सतह से वाष्पीकृत होता है। जब द्रव का वाष्पदाब बाह्य दाब के समान हो जाता है, तब पूरे द्रव का वाष्पीकरण होने लगता है तथा वाष्प अपने परिवेश में मुक्त रूप से प्रसारित होती है। संपूर्ण द्रव के मुक्त वाष्पीकरण की स्थिति को 'उबलना' कहते हैं। वह ताप, जिसपर किसी द्रव का वाष्पदाब बाह्य दाब के समान हो जाता है, यह उस दाब पर द्रव का 'क्वथनांक' कहलाता है। कुछ सामान्य द्रवों के वाष्पदाब चित्र 5.12 में दर्शाए गए हैं। एक वायुमंडलीय दाब पर क्वथनांक को **सामान्य क्वथनांक** कहते हैं। यदि दाब एक bar हो, तो क्वथनांक को **मानक क्वथनांक** कहते हैं। किसी द्रव का मानक क्वथनांक सामान्य क्वथनांक से कुछ कम होता है। चूँकि एक bar दाब एक वायुमंडलीय दाब से कुछ कम होता है, अतः जल का सामान्य क्वथनांक 100°C (373K) है, जबकि मानक क्वथनांक 99.6°C (372.6K) है।

चित्र 5.12

उच्च उन्नतांश पर वायुमंडलीय दाब कम होता है, अतः समुद्रतल की तुलना में उच्च उन्नतांश पर द्रव कम ताप पर उबलता है। चूँकि पहाड़ों पर जल कम ताप पर उबलता है, अतः भोजन को पकाने के लिए प्रेशर कुकर का इस्तेमाल करना पड़ता है। चिकित्सालयों में शल्य-क्रिया में काम आनेवाले उपकरणों को ऑटोक्लेव में उबालकर रोगाणुरहित किया जाता है, क्योंकि ऑटोक्लेव के मुख पर भार रखकर दाब बढ़ाने से उसमें निहित जल का क्वथनांक बढ़ जाता है।

जब हम द्रव को बंद पात्र में उबालते हैं, तब क्वथन नहीं होता है। सतत् गरम किए जाने पर वाष्पदाब बढ़ता है। प्रारंभ में द्रव तथा वाष्प के मध्य एक स्पष्ट सीमा-रेखा दिखाई देती है, क्योंकि द्रव वाष्प की तुलना में अधिक सघन होता है। जैसे-जैसे ताप बढ़ाया जाता है, वैसे-वैसे अधिकाधिक अणु वाष्प प्रावस्था में परिवर्तित होते हैं तथा वाष्प का घनत्व बढ़ता जाता है। चूँकि अणु दूर-दूर होते हैं, अतः ये प्रसारित होते हैं। जब द्रव तथा वाष्प का घनत्व समान हो जाता है, तब द्रव तथा वाष्प के मध्य की सीमा-रेखा अदृश्य हो जाती है। यह ताप 'क्रांतिक ताप' कहलाता है, जिसकी व्याख्या हम खंड 5.9 में कर चुके हैं।

5.10.2 पृष्ठ तनाव (Surface Tension)

यह सर्वविदित तथ्य है कि द्रव पात्र का आकार ग्रहण कर लेते हैं। मर्करी की बूँदें सतह पर फैलने की बजाय गोलाकार मणिका के रूप में क्यों होती हैं? नदी के तल में मृदा के कण पृथक्-पृथक् क्यों होते हैं तथा बाहर निकाले जाने पर साथ चिपक क्यों जाते हैं? केशिका नली को द्रव तल के संपर्क में लाने पर केशिका नली में द्रव चढ़ता अथवा उतरता क्यों है? ये सभी प्रघटनाएँ द्रव के विशिष्ट गुण, जिसे 'पृष्ठ-तनाव' कहते हैं, के कारण होती हैं। निकटवर्ती अणुओं के प्रभाव में किसी द्रव के अणु गमन करते हैं। द्रव के एक पुंज में एक अणु सभी दिशाओं से समान आकर्षण बल अनुभव करता है तथा परिणामी आकर्षण बल शून्य होता है, परंतु सतह पर विद्यमान अणु द्रव के अंदर की ओर आकर्षण बल अनुभव करता है।

चित्र 5.13 : द्रव की सतह पर तथा द्रव के अंदर स्थित अणु पर आरोपित बल

द्रव अपनी सतह को न्यूनतम करने का प्रयास करता है, क्योंकि ऐसा होने पर पुंज में उपस्थित अधिकतम अणु पड़ोसी अणुओं से अन्योन्य क्रिया कर सकते हैं। जब पुंज में से एक अणु को निकालते हैं, तो उनकी सतह पर पृष्ठ-तनाव बढ़ जाता है। इसके लिए ऊर्जा व्यय होती है। किसी द्रव की सतह में एकांक वृद्धि के लिए आवश्यक ऊर्जा को 'पृष्ठीय ऊर्जा' कहते हैं। इसकी इकाई Jm^{-2} होती है। सतह पर खींची गई एक रेखा की एकांक लंबाई पर लगनेवाले लंबवत बल को 'पृष्ठ-तनाव' कहते हैं। इसे ग्रीक शब्द γ (गामा) से प्रदर्शित करते हैं। इसकी इकाई kgs^{-2} तथा SI इकाई में Nm^{-1} होता है। किसी द्रव का निम्नतम ऊर्जास्तर तब होता है, जब उसका पृष्ठ क्षेत्रफल निम्नतम हो। इस स्थिति को गोलाकृति संतुष्ट करती है। यही कारण है कि वर्षा की बूँदें तथा मर्करी की बूँदें गोलाकार होती हैं तथा काँच के तीक्ष्ण किनारे को गरम करके चिकना बनाया

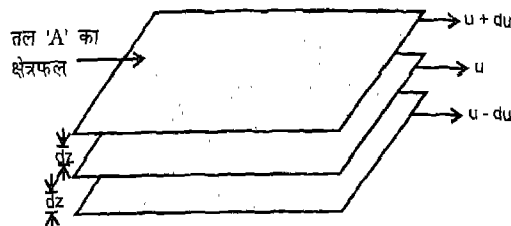
जा सकता है। गरम किए जाने पर काँच पिघलता है तथा द्रव का किनारा गोल आकृति लेने का प्रयास करता है, जिससे किनारा चिकन बन जाता है। इसे 'काँच का अग्नि-चकास' (Fire-polishing) कहते हैं।

पृष्ठ-तनाव के कारण एक केशनलिका में द्रव चढ़ता या उतरता है। द्रव वस्तुओं को नम कर देता है, क्योंकि वह पतली परत के रूप में वस्तु की सतह पर फैल जाता है। मृदा के नम कण पास-पास होते हैं, क्योंकि जल की पतली परत का पृष्ठ-तनाव कम हो जाता है। चूँकि जल के अणु दुर्बलता से मोमी सतह की ओर आकर्षित होते हैं, अत: सतह तथा जल के अणुओं के मध्य दुर्बल आकर्षण बलों से पृष्ठ-तनाव अधिक हो जाता है। गुरुत्व-प्रभाव के कारण पृथ्वी पर छोटी-छोटी बूँदें आंशिक चपटी हो जाती हैं, परंतु गुरुत्वविहीन वातावरण में बूँदें पूर्ण गोलाकार होती हैं।

पृष्ठ-तनाव का परिमाण द्रव के अणुओं के मध्य आकर्षण बलों पर निर्भर करता है। जब आकर्षण-बल अधिक होता है, तब पृष्ठ-तनाव अधिक होता है। ताप बढ़ाने पर अणुओं की गतिज-ऊर्जा बढ़ जाती है तथा अंतर अणुक क्रिया की प्रभाविता कम हो जाती है। अत: ताप बढ़ाने पर पृष्ठ-तनाव कम हो जाता है।

5.10.3 श्यानता

यह द्रवों का अभिलाक्षणिक गुण है। द्रव के प्रवाह की अवस्था में जब तरल की परतें एक-दूसरे के ऊपर गुजरती हैं, तब उनके मध्य उत्पन्न घर्षण बल के माप को 'श्यानता' (विस्कसिता) कहते हैं। जब द्रव का प्रवाह किसी स्थिर सतह पर होता है, तब उस (द्रव) की वह परत, जो सतह के संपर्क में होती है, स्थायी हो जाती है। जैसे-जैसे स्थायी परत से ऊपरी परतों की दूरी बढ़ती जाती है, वैसे-वैसे परत का वेग बढ़ता जाता है। अत: इस प्रकार का प्रवाह, जिसमें एक परत से दूसरी परत का वेग क्रमश: बढ़ता चला जाता है, 'स्तरीय प्रवाह' कहलाती है। यदि हम प्रवाहित द्रव में किसी भी परत को चुनें, तो उससे ऊपरी परत इसका वेग बढ़ाती है, जबकि निचली परत वेग को कम करती है।

यदि दूरी dz पर परत का वेग du परिवर्तित होता है, तो वेग प्रवणता को $\frac{du}{dz}$ से प्रदर्शित किया जाता है। अणुओं के मध्य प्रबल अंतराणुक बल उन्हें थामे रहते हैं तथा एक-दूसरे के गमन

चित्र 5.14 : स्तरीय प्रवाह में वेग का श्रेणीकरण

में प्रतिरोध उत्पन्न करते हैं। परतों के प्रवाह को बनाए रखने के लिए एक बल की आवश्यकता होती है। यह बल संपर्कयुक्त परतों के क्षेत्रफल तथा वेग-प्रवणता के समानुपाती होता है।

अत: $F \propto A$ (A संपर्क का क्षेत्रफल है)

$$F \propto \frac{du}{dz}$$

(यहाँ $\frac{du}{dz}$ वेग-प्रवणता है, अर्थात् दूरी के साथ वेग में परिवर्तन है।)

$$F \propto A.\frac{du}{dz} \Rightarrow F = \eta A\frac{du}{dz}$$

यहाँ η एक समानुपातिक स्थिरांक है, जिसे 'श्यानता गुणांक' कहते हैं। श्यानता गुणांक वह बल है, जब वेग-प्रवणता तथा संपर्क का क्षेत्रफल इकाई हो। इस प्रकार η विस्कासिता की माप है। विस्कासिता गुणांक की SI इकाई 1 न्यूटन सेकंड प्रति वर्गमीटर, (Nsm^{-2}), अर्थात् पास्कल सेकंड Pas है। CGS पद्धति में श्यानता गुणांक की इकाई पॉइज (महान वैज्ञानिक जीन लूइस पाइज्जले के नाम पर) है।

$$1 \text{ poise} = 1 \text{ g cm}^{-1}\text{s}^{-1} = 10^{-1}\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$$

श्यानता अधिक होने पर द्रव का प्रवाह बहुत धीरे होता है। हाइड्रोजन बंध तथा वांडरवाल्स बल के कारण विस्कासिता बढ़ जाती है। काँच एक अति चिपचिपा द्रव है। यह इतना श्यान होता है कि इसके अधिकांश गुण ठोसों से मिलते हैं। काँच के प्रवाह के गुण को पुरानी इमारतों की खिड़कियों के पलड़े को देखकर महसूस किया जा सकता है, जिनकी मोटाई शीर्ष की तुलना में पेंदे में अधिक होती है।

ताप बढ़ाने पर श्यानता का गुण कम होता जाता है, क्योंकि अधिक ताप पर अणुओं की गतिज ऊर्जा अधिक होती है, जिससे अंतराणुक बलों को पराभूत कर एक-दूसरे पर फिसलती है।

सारांश

द्रव्य के कणों के मध्य अंतराणुक बल होते हैं। ये बल दो विपरीत आवेशित आयनों के मध्य उत्पन्न होने वाले स्थिर वैद्युत बलों से भिन्न होते हैं। साथ ही ये उन बलों को भी समाहित नहीं करते हैं, जो सहसंयोजक बंध में दो परमाणुओं को थामे रखता है। उष्मीय ऊर्जा तथा अंतराणुक अन्योन्य क्रिया के मध्य प्रतिद्वंद्विता द्रव्य की अवस्था को निर्धारित करती है। द्रव्य के स्थूल गुण (जैसे– गैसों का व्यवहार, द्रवों तथा ठोसों के गुण और उनकी अवस्था में परिवर्तन, अवयवी कणों तथा उनके मध्य अन्योन्य क्रिया पर निर्भर करते हैं। पदार्थ के रासायनिक गुण उसकी अवस्था के परिवर्तन से प्रभावित नहीं होते हैं, परंतु उनकी क्रियाशीलता भौतिक अवस्था पर निर्भर करती है।

गैस के अणुओं के मध्य आकर्षण-बल अति न्यून होते हैं तथा उनकी रासायनिक प्रकृति पर लगभग निर्भर नहीं करते हैं। कुछ प्रेक्षणीय गुण (जैसे– दाब, आयतन, ताप तथा द्रव्यमान) की अंतर्निर्भरता ने गैसों के प्रायोगिक अध्ययनों के उपरांत विभिन्न गैस नियम दिए। बॉयल के नियमानुसार समतापी परिस्थितियों में एक निश्चित संहति वाली गैस का दाब उसके आयतन के व्युत्क्रमानुपाती होता है। चार्ल्स का नियम समदाबी परिस्थितियों में आयतन तथा परम ताप के मध्य संबंध को दर्शाता है। इसके अनुसार, किसी निश्चित संहति वाली गैस का आयतन उसके परम ताप के समानुपाती होता है। यदि गैस की प्रारंभिक अवस्था p_1, V_1 तथा T_1 से प्रदर्शित की जाए तथा परिवर्तन को p_2, V_2 और T_2 से दर्शाया जाए, तो इन दो अवस्थाओं के मध्य संबंधों को संयुक्त गैस नियम द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं, जो $\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$ है। इनमें से यदि पाँच अन्य चर ज्ञात हों, तो छठवाँ चर ज्ञात किया जा सकता है। आवोगाद्रो के अनुसार, ताप एवं दाब की समान परिस्थितियों में गैसों के समान आयतन में अणुओं की संख्या भी समान होती है। डाल्टन के आंशिक दाब के नियमानुसार, अक्रियाशील गैसों के मिश्रण का कुल दाब उनके आंशिक दाब के योग के बराबर होता है, अर्थात् ताप, दाब, आयतन तथा मोलों की संख्या के मध्य अंतर्संबंध गैस की अवस्था को निर्धारित करता है। इसे 'गैस की अवस्था समीकरण' कहते हैं। आदर्श गैस के लिए अवस्था समीकरण $pV = nRT$ होती है, जहाँ R गैस स्थिरांक है। दाब, आयतन तथा ताप की चुनी गई इकाई पर इसका मान निर्भर करता है।

उच्च दाब तथा कम ताप पर गैसों के अणुओं के मध्य अंतराणुक-बल प्रबल हो जाते हैं, क्योंकि ये अणु पास-पास आ जाते हैं। ताप एवं दाब की उपयुक्त परिस्थितियों में गैस को द्रवीकृत किया जा सकता है। द्रव को कम आयतन क्षेत्र में गैस की संपीडन अवस्था माना जा सकता है। प्रबल अंतराणुक आकर्षण-बलों के कारण द्रव के कुछ गुण पृष्ठ-तनाव, श्यानता आदि हैं।

अभ्यास

5.1 30° से. तथा 1 bar दाब पर वायु के 500 dm^3 आयतन को 200 dm^3 तक संपीडित करने के लिए कितने न्यूनतम दाब की आवश्यकता होगी?

5.2 35° से. ताप तथा 1.2 bar दाब पर 120 mL धारिता वाले पात्र में गैस की निश्चित मात्रा भरी है। यदि 35° से. पर गैस को 180 mL धारिता वाले फ्लास्क में स्थानांतरित किया जाता है, तो गैस का दाब क्या होगा?

5.3 अवस्था-समीकरण का उपयोग करते हुए स्पष्ट कीजिए कि दिए गए ताप पर गैस का घनत्व गैस के दाब के समानुपाती होता है।

5.4 0°C पर तथा 2 bar दाब पर किसी गैस के ऑक्साइड का घनत्व 5 bar दाब पर डाइनाइट्रोजन के घनत्व के समान है, तो ऑक्साइड का अणु-भार क्या है?

5.5 27° से. पर एक ग्राम आदर्श गैस का दाब 2 bar है। जब समान ताप एवं दाब पर इसमें दो ग्राम आदर्श गैस मिलाई जाती है, तो दाब 3 bar हो जाता है। इन गैसों के अणु-भार में संबंध स्थापित कीजिए।

5.6 नाली साफ करने वाले ड्रेनेक्स में सूक्ष्म मात्रा में ऐलुमिनियम होता है। यह कास्टिक सोडा से क्रिया पर डाइहाइड्रोजन गैस देता है। यदि 1 bar तथा 20°C ताप पर 0.15 ग्राम ऐलुमिनियम अभिक्रिया करेगा, तो निर्गमित डाइहाइड्रोजन का आयतन क्या होगा?

5.7 यदि 27°C. पर 9 dm^3 धारितावाले फ्लास्क में 3.2 ग्राम मेथेन तथा 4.4 ग्राम कार्बन डाइऑक्साइड का मिश्रण हो, तो इसका दाब क्या होगा?

5.8 27°C ताप पर जब 1 लिटर के फ्लास्क में 0.7 bar पर 2.0 लिटर डाइऑक्सीजन तथा 0.8 bar पर 0.5 L डाइहाइड्रोजन को भरा जाता है, तो गैसीय मिश्रण का दाब क्या होगा?

5.9 यदि 27°C ताप तथा 2 bar दाब पर एक गैस का घनत्व 5.46 g dm^3 है, तो STP पर इसका घनत्व क्या होगा?

5.10 यदि 546°C तथा 0.1 bar दाब पर 34.05 mL फॉस्फोरस वाष्प का भार 0.0625 g है, तो फॉस्फोरस का मोलर द्रव्यमान क्या होगा?

5.11 एक विद्यार्थी 27°C पर गोल पेंदे के फ्लास्क में अभिक्रिया-मिश्रण डालना भूल गया तथा उस फ्लास्क को ज्वाला पर रख दिया। कुछ समय पश्चात् उसे अपनी भूल का अहसास हुआ। उसने उत्तापमापी की सहायता से फ्लास्क का ताप 477°C पाया। आप बताइए कि वायु का कितना भाग फ्लास्क से बाहर निकला।

5.12 3.32 bar पर 5 dm^3 आयतन घेरनेवाली 4.0 mol गैस के ताप की गणना कीजिए।

($R = 0.83$ bar dm^3 mol^{-1})

5.13 1.4 g डाइनाइट्रोजन गैस में उपस्थित कुल इलेक्ट्रॉनों की संख्या की गणना कीजिए।

5.14 यदि एक सेकंड में 10^{10} गेहूँ के दाने वितरित किए जाएँ, तो आवोग्राद्रो-संख्या के बराबर दाने वितरित करने में कितना समय लगेगा?

5.15 27°C ताप पर 1 dm^3 आयतनवाले फ्लास्क में 8 ग्राम डाइऑक्सीजन तथा 4 ग्राम डाइहाइड्रोजन के मिश्रण का कुल दाब कितना होगा?

5.16 गुब्बारे के भार तथा विस्थापित वायु के भार के अंतर को 'पेलोड' कहते हैं। यदि 27°C पर 10m त्रिज्यावाले गुब्बारे में 1.66 bar पर 100 kg हीलियम भरी जाए, तो पेलोड की गणना कीजिए। (वायु का घनत्व = 1.2 gm m^{-3} तथा $R = 0.083$ bar dm^3 mol^{-1})

5.17 31.1 C तथा 1 bar दाब पर 8.8 ग्राम CO_2 द्वारा घेरे गए आयतन की गणना कीजिए।

$R = 0.083$ bar L mol^{-1}

5.18 समान दाब पर किसी गैस के 2.9 g द्रव्यमान का 95°C तथा 0.184 g डाइहाइड्रोजन का 17°C पर आयतन समान है। बताइए कि गैसें का मोलर द्रव्यमान क्या होगा?

5.19 एक bar दाब पर डाइहाइड्रोजन तथा डाइऑक्सीजन के मिश्रण में 20% डाइहाइड्रोजन (भार से) रखा जाता है, तो डाइहाइड्रोजन का आंशिक दाब क्या होगा?

5.20 pV^2T^2/n राशि के लिए SI इकाई क्या होगी?

5.21 चार्ल्स के नियम के आधार पर समझाइए कि न्यूनतम संभव ताप –273°C होता है।

5.22 कार्बन डाइऑक्साइड तथा मेथेन का क्रांतिक ताप क्रमशः 31.1°C एवं –81.9°C है। इनमें से किसमें प्रबल अंतर आण्विक बल है तथा क्यों?

5.23 वॉन्डरवाल्स प्राचल की भौतिक सार्थकता को समझाइए।

ऊष्मागतिकी
THERMODYNAMICS

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- निकाय एवं परिवेश पदों को समझा सकेंगे;
- बंद, खुला एवं वियुक्त निकाय में अंतर कर सकेंगे;
- आंतरिक ऊर्जा, कार्य एवं ऊष्मा को समझा सकेंगे;
- ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को व्यक्त कर सकेंगे एवं इसका गणितीय रूप लिख सकेंगे;
- रासायनिक निकायों में ऊर्जा-परिवर्तन को कार्य एवं ऊष्मा के योगदान के रूप में परिकलित कर सकेंगे;
- अवस्था-फलन U, H को समझ सकेंगे;
- ΔU एवं ΔH में संबंध स्थापित कर सकेंगे;
- ΔU एवं ΔH का प्रायोगिक मापन कर सकेंगे;
- ΔH के लिए मानक अवस्था को परिभाषित कर सकेंगे;
- विभिन्न प्रकार की अभिक्रियाओं के लिए एंथैल्पी परिवर्तन की गणना कर सकेंगे।
- हेस के स्थिर-ऊष्मा संकलन नियम को व्यक्त और अनुप्रयोग कर सकेंगे;
- विस्तीर्ण एवं गहन गुणों में अंतर कर सकेंगे;
- स्वत: तथा अस्वत: प्रवर्तित प्रक्रमों को परिभाषित कर सकेंगे;
- एंट्रॉपी को ऊष्मागतिकी अवस्था-फलन के रूप में परिभाषित और इसका अनुप्रयोग कर सकेंगे;
- मुक्त-ऊर्जा परिवर्तन (ΔG) को समझ सकेंगे;
- स्वत:प्रवर्तिता और ΔG तथा ΔG और साम्य स्थिरांक में संबंध स्थापित कर सकेंगे।

यह सार्वत्रिक अंतर्वस्तु का केवल भौतिक सिद्धांत है, जिसके लिए मैं संतुष्ट हूँ कि इसके मौलिक सिद्धांतों को उनकी उपयुक्तता के प्राधार में कभी नकारा नहीं जा सकता है।

अल्बर्ट आइन्स्टीन

जब ईंधन जैसे मेथैन गैस, रसोई गैस या कोयला हवा में जलते हैं, तो रासायनिक अभिक्रिया के दौरान अणुओं में संग्रहीत रासायनिक ऊर्जा ऊष्मा के रूप में निर्मुक्त होती है। जब एक इंजन में ईंधन जलता है, तब रासायनिक ऊर्जा यांत्रिक कार्य करने में प्रयुक्त हो सकती है या गैल्वनी सेल (शुष्क सेल) विद्युत् ऊर्जा प्रदान करती है। इस प्रकार ऊर्जा के विभिन्न रूप विशेष परिस्थितयों में एक-दूसरे से परस्पर संबंधित होते हैं एवं एक रूप से दूसरे रूप में बदले जा सकते हैं। इन ऊर्जा-रूपांतरणों का अध्ययन ही ऊष्मागतिकी की विषय-वस्तु है। ऊष्मागतिकी के नियम स्थूल निकायों, जिनमें बहुत-से अणु होते हैं, से संबंधित होते हैं, न कि सूक्ष्म निकायों से, जिनमें बहुत कम अणु होते हैं। ऊष्मागतिकी इस बात से संबंधित नहीं है कि ये परिवर्तन कैसे एवं किस दर से कार्यान्वित होते हैं। यह परिवर्तनकारी निकाय की प्रारंभिक एवं अंतिम अवस्था से संबंधित हैं। ऊष्मागतिकी के नियम तभी लागू होते हैं, जब निकाय साम्यावस्था में होता है या एक साम्यावस्था से दूसरी साम्यावस्था में जाता है। किसी निकाय के स्थूल गुण (जैसे– दाब एवं ताप) साम्यावस्था में समय के साथ परिवर्तित नहीं होते हैं। इस एकक में हम ऊष्मागतिकी के माध्यम से कुछ महत्वपूर्ण प्रश्नों के उत्तर देने का प्रयास करेंगे। जैसे–

एक रासायनिक अभिक्रिया/प्रक्रम में हम ऊर्जा-परिवर्तन कैसे निर्धारित करते हैं ? यह परिवर्तन होगा अथवा नहीं? एक रासायनिक अभिक्रिया/प्रक्रम कैसे प्रेरित होता है? रासायनिक अभिक्रिया किस सीमा तक चलती है?

6.1 ऊष्मागतिकी-अवस्था

हम रासायनिक अभिक्रियाओं एवं उनमें होनेवाले ऊर्जा-परिवर्तनों को जानेंगे। इन ऊर्जा के मात्रात्मक परिवर्तनों को जानने के लिए हमें प्रेक्षण के अंतर्गत आनेवाले निकाय को ब्रह्मांड के शेष भाग से पृथक् करना होगा।

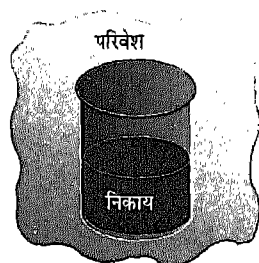
6.1.1 निकाय एवं परिवेश

ऊष्मागतिकी में निकाय का अर्थ ब्रह्मांड के उस भाग से है, जिसपर प्रेक्षण किए जाते हैं तथा इसका शेष भाग 'परिवेश' कहलाता है। परिवेश में निकाय को छोड़कर सब कुछ सम्मिलित है। निकाय एवं परिवेश-- दोनों मिलकर ब्रह्मांड बनता है।

निकाय + परिवेश = ब्रह्मांड

निकाय से अतिरिक्त संपूर्ण ब्रह्मांड निकाय में होनेवाले परिवर्तनों से प्रभावित नहीं होता है। इसीलिए प्रायोगिक कार्यों के लिए ब्रह्मांड का वही भाग, जो निकाय से अंतर्क्रिया करता है, परिवेश के रूप में लिया जाता है।

सामान्यत: समष्टि का वह क्षेत्र, जो निकाय के आसपास होता है, परिवेश के अंतर्गत लिया जाता है।

उदाहरण के लिए-- यदि हम एक बीकर में उपस्थित दो पदार्थों A एवं B की अभिक्रिया का अध्ययन कर रहे हों, तो बीकर (जिसमें अभिक्रिया-मिश्रण है) निकाय* होगा एवं कमरा (जिसमें बीकर है) परिवेश का कार्य करेगा (चित्र 6.1)।

चित्र 6.1 : परिवेश एवं निकाय

ध्यान रहे कि निकाय भौतिक सीमाओं (जैसे–बीकर या परखनली) से परिभाषित किया जा सकता है या समष्टि में एक निश्चित आयतन के कार्तीय निर्देशांकों (Cartesian coordinates) के समुच्चय (set) से परिभाषित किया जा सकता है। यह आवश्यक है कि निकाय को वास्तविक या काल्पनिक दीवार या सीमा के द्वारा परिवेश से पृथक् सोचा जाए। वह दीवार, जो निकाय एवं परिवेश को पृथक् करती है, 'परिसीमा' (Boundary) कहलाती है। परिसीमा द्वारा हम निकाय के अंदर और बाहर द्रव्य तथा ऊर्जा के संचरण को नियंत्रित एवं प्रेक्षित कर सकते हैं।

6.1.2 निकाय के प्रकार

अब हम द्रव्य एवं ऊर्जा के संचरण के आधार पर निकाय को वर्गीकृत करते हैं–

1. खुला निकाय (Open System)

एक खुले निकाय में ऊर्जा एवं द्रव्य–दोनों का निकाय एवं परिवेश के मध्य विनिमय (Exchange) हो सकता है। उदाहरणार्थ–अभिकारक एक खुले बीकर में लिये जाएँ।

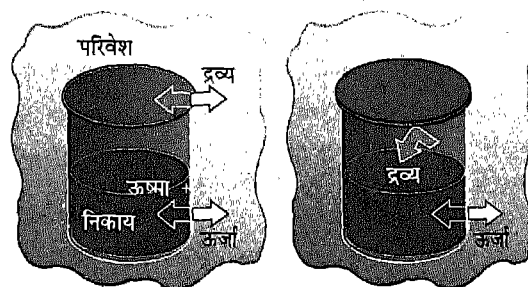
2. बंद निकाय (Closed system)

बंद निकाय में निकाय एवं परिवेश के मध्य द्रव्य का विनिमय संभव नहीं है, परंतु ऊर्जा का विनिमय हो सकता है। जैसे-- अभिकारक बंद बीकर में लिये जाएँ।

3. विलगित निकाय (Isolated system)

एक विलगित निकाय में निकाय एवं परिवेश के मध्य द्रव्य एवं ऊर्जा– दोनों का ही विनिमय संभव नहीं होता है। उदाहरणार्थ– अभिकारक एक थर्मस फ्लास्क में लिये जाएँ। चित्र 6.2 में विभिन्न प्रकार के निकाय दर्शाए गए हैं।

चित्र 6.2 : खुला, बंद एवं विलगित निकाय

* यदि हम केवल अभिक्रिया मिश्रण को निकाय मानें, तो बीकर की दीवार परिवेश का कार्य करेगी।

6.1.3 निकाय की अवस्था

किसी भी ऊष्मागतिकी निकाय का वर्णन कुछ गुणों, जैसे– दाब (p), आयतन (V), ताप (T) एवं निकाय के संघटन (Composition) को निर्दिष्ट (Specify) करके किया जाता है। हमें निकाय को वर्णित करने के लिए इन गुणों को परिवर्तन से पूर्व एवं पश्चात् निर्दिष्ट करना पड़ता है। आपने भौतिक शास्त्र में पढ़ा होगा कि यांत्रिकी में किसी निकाय की क्षणिक अवस्था की व्याख्या निकाय के सभी द्रव्य-बिंदुओं के उस क्षण पर स्थिति एवं वेग के आधार पर की जाती है। ऊष्मागतिकी में अवस्था का एक अलग एवं सरल रूप प्रस्तावित किया गया है। इससे प्रत्येक कण की गति के विस्तृत ज्ञान की आवश्यकता नहीं है, क्योंकि यहाँ हम निकाय के औसत मापन योग्य गुणों का प्रयोग करते हैं हम निकाय की अवस्था को **'अवस्था-फलनों'** या **'अवस्था-चरों'** के द्वारा व्यक्त करते हैं।

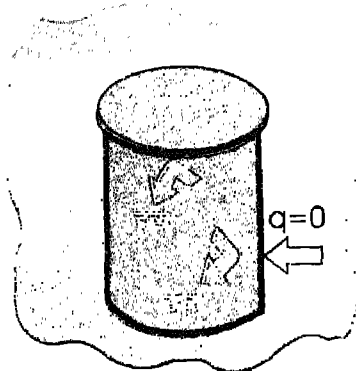
ऊष्मागतिकीय में निकाय की अवस्था का वर्णन उसके मापनयोग्य अथवा स्थूल गुणों के द्वारा किया जाता है। हम एक गैस की अवस्था का उसके दाब (p), आयतन (V), ताप (T), मात्रा (n) आदि से वर्णन कर सकते हैं। p, V, T को अवस्था चर अथवा फलन कहते हैं, क्योंकि इनका मान निकाय की अवस्था पर निर्भर करता है, न कि इसको प्राप्त करने के तरीके पर। किसी निकाय की अवस्था को पूर्ण रूप से परिभाषित करने के लिए निकाय के सभी गुणों का वर्णन करने की आवश्यकता नहीं होती, क्योंकि कुछ गुण ही स्वतंत्र रूप में परिवर्तित हो सकते हैं। इन गुणों की संख्या निकाय की प्रकृति पर निर्भर करती है। एक बार कम से कम संख्या में इन स्थूल गुणों को तय कर दिया जाए, तो बाकी सारे गुणों का मान स्वत: निश्चित हो जाता है।

6.1.4 आंतरिक ऊर्जा : एक अवस्था-फलन

जब हम उन रासायनिक निकायों की चर्चा करते हैं, जिनमें ऊर्जा का निकास या प्रवेश होता है, तब हमें एक ऐसे गुण की आवश्यकता होती है, जो निकाय की ऊर्जा का प्रतिनिधित्व करता हो। यह ऊर्जा रासायनिक, वैद्युत या यांत्रिक ऊर्जा हो सकती है। इन सबका योग ही निकाय की ऊर्जा होती है। ऊष्मागतिकी में इसे आंतरिक ऊर्जा U कहते हैं। यह परिवर्तित होती है, जबकि

- ऊष्मा का निकाय में प्रवेश या निकास होता हो,
- निकाय पर या निकाय द्वारा कार्य किया गया हो,
- निकाय में द्रव्य का प्रवेश या निकास होता हो।

(क) कार्य

सबसे पहले हम कार्य करने पर निकाय की आंतरिक ऊर्जा में होने वाले परिवर्तन की जाँच करेंगे। हम एक ऐसा निकाय लेते हैं, जिसमें एक थर्मस फ्लास्क या ऊष्मारोधी बीकर में जल की कुछ मात्रा है। इसमें निकाय एवं परिवेश के मध्य ऊष्मा का प्रवाह नहीं है, ऐसे निकाय को हम **रुद्धोष्म (Adiabatic) निकाय कहते हैं। ऐसे निकाय में अवस्था-परिवर्तन को रुद्धोष्म प्रक्रम कहते हैं।** इसमें निकाय एवं परिवेश के मध्य कोई ऊष्मा-विनिमय नहीं होती। यहाँ पर निकाय एवं परिवेश को पृथक् करनेवाली दीवार 'रुद्धोष्म दीवार' कहलाती है (चित्र 6.3)।

चित्र 6.3: एक रुद्धोष्म निकाय, जिसमें परिसीमा से ऊष्मा-विनिमय संभव नहीं है।

अब हम निकाय पर कुछ कार्य करके इसकी आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन करते हैं। माना कि निकाय की प्रारंभिक अवस्था A है एवं इसका ताप T_A तथा आंतरिक ऊर्जा U_A है। निकाय की अवस्था को दो प्रकार से परिवर्तित कर सकते हैं–

प्रथम प्रकार–माना कि छोटे पैडल से जल को मथकर हम 1kJ कार्य करते हैं, जिससे निकाय की नई अवस्था माना B एवं उसका ताप T_B हो जाता है। यह देखा गया कि $T_B > T_A$ अत: ताप में परिवर्तन $\Delta T = T_B - T_A$ । माना अवस्था B में आंतरिक ऊर्जा U_B है, तो आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन, $\Delta U = U_B - U_A$

द्वितीय प्रकार–अब हम जल में एक निमज्जन छड़ (Immersion Rod) डालकर उतना ही वैद्युत कार्य (1kJ) करते हैं एवं निकाय में ताप-परिवर्तन नोट करते हैं। हम देखते हैं कि ताप-परितर्वन पूर्व के समान $T_B - T_A$ ही रहता है।

यथार्थ में उपरोक्त प्रयोग जे.पी. जूल द्वारा सन् 1845 के आसपास किया गया था। उन्होंने पाया कि निकाय पर किया गया निश्चित कार्य निकाय की अवस्था में समान परिवर्तन लाता

है, चाहे कार्य किसी भी प्रकार (प्रक्रम) द्वारा किया जाए, जैसा यहाँ पर ताप के परिवर्तन द्वारा देखा गया है।

अतः यह उपयुक्त दिखता है कि एक ऐसी राशि, आंतरिक ऊर्जा U, को परिभाषित किया जाए, जिसका मान निकाय की अवस्था का अभिलाक्षणिक हो, जहाँ रुद्धोष्म प्रक्रम में किया गया कार्य w_{ad} दो अवस्थाओं में U परिवर्तन के तुल्य, अर्थात् $\Delta U = U_2 - U_1 = w_{ad}$ है।

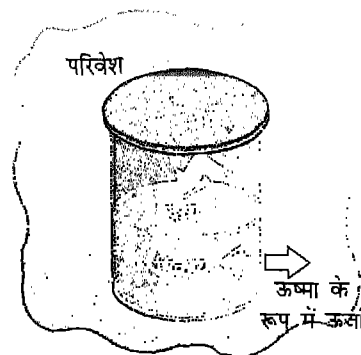
अतः निकाय की आंतरिक ऊर्जा एक अवस्था-फलन है।

धनात्मक चिह्न बताता है कि कार्य w_{ad} निकाय पर किया गया है। इसी प्रकार यदि निकाय द्वारा कार्य किया जाए, तो w_{ad} ऋणात्मक होगा।

क्या आप किन्हीं अन्य परिचित अवस्था-फलनों के नाम बता सकते हैं? V, p एवं T कुछ अन्य परिचित अवस्था-फलन हैं। उदाहरण के लिए– यदि हम किसी निकाय के ताप में 25°C से 35°C तक परिवर्तन करें, तो ताप-परिवर्तन 35°C–25°C = +10°C होगा। चाहे हम सीधे ही 35°C तक जाएँ या निकाय को पहले कुछ अंशों (Degree) तक ठंडा करें और फिर निकाय को अंतिम ताप (35°C) तक ले जाएँ। इस प्रकार T एक अवस्था-फलन है। ताप में परिवर्तन पथ पर निर्भर नहीं करता है। एक तालाब में पानी का आयतन एक अवस्था-फलन है, क्योंकि इसके जल के आयतन में परिवर्तन इस बात पर निर्भर नहीं करता है कि तालाब कैसे भरा गया है– बारिश द्वारा, नलकूप द्वारा या दोनों द्वारा।

(ख) ऊष्मा

हम बिना कार्य किए भी परिवेश से ऊष्मा लेकर या परिवेश को ऊष्मा देकर एक निकाय की आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन कर सकते हैं। यह ऊर्जा-विनिमय, जो तापांतर का परिणाम है, ऊष्मा q कहलाता है। अब हम समान तापांतर लाने के लिए [पूर्व में खंड 6.14 (क) में बताए अनुसार वही प्रारंभिक एवं अंतिम ताप] जो रूद्धोष्म दीवारों की अपेक्षा ऊष्मीय चालक दीवारों (चित्र 6.4) द्वारा ऊष्मा के चालन से होता है, पर विचार करेंगे।

माना कि ताँबे का एक पात्र (जिसकी दीवारें ऊष्मीय चालक हैं) में T_A ताप पर जल लिया गया है। इसे एक बड़े कुंड, जिसका ताप T_B है। में रखते हैं। निकाय (जल) द्वारा अवशोषित ऊष्मा q को ताप-परिवर्तन T_B–T_A द्वारा मापा जा सकता है। यहाँ पर भी आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन, $\Delta U = q$ है, जबकि स्थिर आयतन पर कोई कार्य नहीं किया गया है।

चित्र 6.4 : एक निकाय, जिसमें परिसीमा के आर-पार ऊष्मा का प्रवाह संभव है।

परिवेश से ऊष्मा का स्थानांतरण निकाय में होने पर q धनात्मक होता है एवं ऊष्मा के निकाय से परिवेश की ओर स्थानांतिरित होने पर q ऋणात्मक होता है।

(ग) सामान्य स्थिति

हम एक सामान्य स्थिति पर विचार करें, जबकि आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन दोनों ही प्रकारों (कार्य करके एवं ऊष्मा-स्थानांतरण) द्वारा हो। उस स्थिति में हम आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन को इस प्रकार लिख सकते हैं–

$$\Delta U = q + w \qquad (6.1)$$

एक विशिष्ट अवस्था-परिवर्तन में परिवर्तन के प्रकार के अनुसार q एवं w के मान भिन्न हो सकते हैं, परंतु $q + w = \Delta U$ केवल प्रारंभिक एवं अंतिम अवस्था पर निर्भर करेगा। यह परिवर्तन के प्रकार से स्वतंत्र है। यदि ऊष्मा या कार्य के रूप में ऊर्जा-परिवर्तन न हो (विलगित निकाय) अर्थात् यदि $w = 0$ एवं $q = 0$, तब $\Delta U = 0$ है।

समीकरण 6.1 अर्थात् $\Delta U = q + w$, ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का गणितीय कथन है। प्रथम नियम के अनुसार,

"एक विलगित निकाय की ऊर्जा अपरिवर्तनीय होती है।"

सामान्यतया इसे 'ऊर्जा के संरक्षण का सिद्धांत' कहते हैं, अर्थात् ऊर्जा न तो नष्ट की जा सकती है और न ही इसका सृजन किया जा सकता है।

नोट : एक ऊष्मागतिकीय गुण (जैसे–ऊर्जा) एवं एक यांत्रिक गुण (जैसे–आयतन) में अंतर होता है। हम किसी विशेष अवस्था में आयतन का तो निरपेक्ष (Absolute) मान निर्दिष्ट कर सकते हैं, परंतु आंतरिक ऊर्जा का निरपेक्ष मान निर्दिष्ट नहीं कर सकते हैं, यद्यपि आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन ΔU ज्ञात किया जा सकता है।

उदाहरण 6.1

एक निकाय की आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन बताइए, यदि–

(i) निकाय द्वारा परिवेश से ऊष्मा अवशोषित नहीं हो, परंतु निकाय पर (w) कार्य किया जाए। निकाय की दीवारें किस प्रकार की होंगी?

(ii) निकाय पर कोई कार्य नहीं किया जाए, परंतु ऊष्मा की मात्रा q निकाय से परिवेश को दे दी जाए। निकाय की दीवारें किस प्रकार की होंगी?

(iii) निकाय द्वारा w मात्रा का कार्य किया जाए एवं q मात्रा की ऊष्मा निकाय को दी जाए। यह किस प्रकार का निकाय होगा?

हल

(i) $\Delta U = w_{ad}$, दीवारें रुद्धोष्म होंगी।

(ii) $\Delta U = -q$, दीवारें ऊष्मीय सुचालक होंगी।

(iii) $\Delta U = q - w$ यह बंद निकाय है।

6.2 अनुप्रयोग

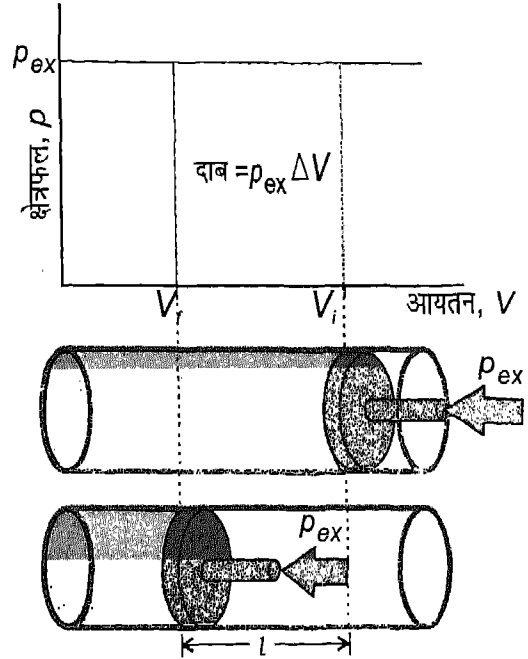
कई रासायनिक अभिक्रियाओं में गैसें उत्पन्न होती हैं, जो यांत्रिक कार्य करने या ऊष्मा उत्पन्न करने में सक्षम होती हैं। इन परिवर्तनों के परिमाण की गणना एवं इन्हें आंतरिक ऊर्जा-परिवर्तनों से संबद्ध करना महत्त्वपूर्ण है। देखें कि यह कैसे होता है।

6.2.1 कार्य

सर्वप्रथम एक निकाय द्वारा किए गए कार्य की प्रकृति पर हम प्रकाश डालते हैं। हम केवल यांत्रिक कार्य, अर्थात् दाब-आयतन कार्य पर विचार करेंगे।

दाब-आयतन कार्य को समझने के लिए हम घर्षणरहित पिस्टनयुक्त सिलिंडर पर विचार करते हैं, जिसमें एक मोल आदर्श गैस भरी हुई है। गैस का कुल आयतन V_i एवं सिलिंडर में गैस का दाब p है। यदि बाह्य दाब p_{ex} है, जो p से अधिक हो, तो पिस्टन अंदर की ओर तब तक गति करेगा, जब तक आंतरिक दाब p_{ex} के बराबर हो जाए। माना कि यह परिवर्तन एक पद में होता है तथा अंतिम आयतन V_f है। माना कि इस संकुचन में पिस्टन l दूरी तय करता है एवं पिस्टन का अनुप्रस्थ क्षेत्रफल A है (चित्र 6.5 क)।

तब आयतन में परिवर्तन $= l \times A = \Delta V = (V_f - V_i)$

हम यह भी जानते हैं कि दाब $= \dfrac{\text{बल}}{\text{क्षेत्रफल}}$

अत: पिस्टन पर बल $= p_{ex} \cdot A$

चित्र 6.5 (क) सिलिंडर में स्थित आदर्श गैस पर एक पद में स्थिर बाह्य दाब P_{ex} द्वारा किया गया संकुचन कार्य छायादार क्षेत्र द्वारा दर्शाया गया है।

यदि पिस्टन चलाने से निकाय पर किया गया कार्य w हो, तो

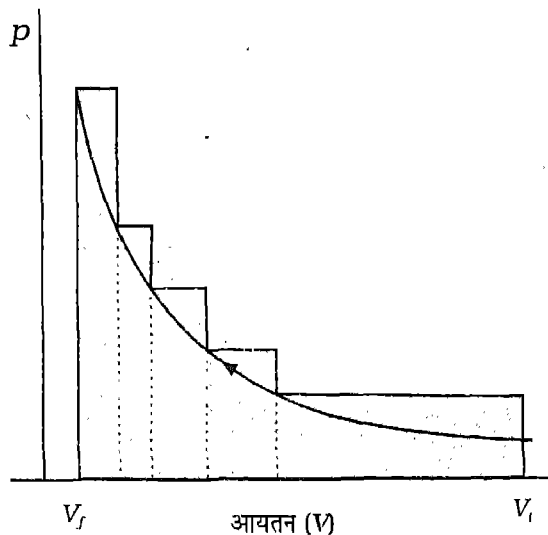
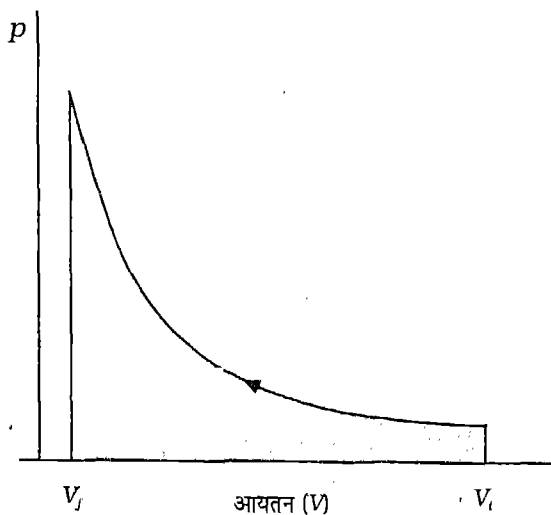
w = बल x विस्थापन $= p_{ex} A.l$

$$= p_{ex} \cdot (-\Delta V) = -p_{ex} \Delta V = -p_{ex}(V_f - V_i) \qquad (6.2)$$

यहाँ ऋणात्मक चिह्न देना इसलिए आवश्यक है कि परिपाटी (Convention) के अनुसार संपीडन में निकाय पर कार्य हो रहा है, जो धनात्मक होगा। यहाँ $(V_f - V_i)$ का मान ऋणात्मक होगा। जब ऋणात्मक से ऋणात्मक का गुणा होगा, तो w का मान धनात्मक हो जाएगा।

यदि संकुचन के प्रत्येक पद पर दाब स्थिर न हो एवं कई परिमित पदों में बदलता रहे, तो कुल कार्य समस्त पदों में हुए कार्यों का योग होगा एवं $-\sum p\Delta V$ के तुल्य होगा [चित्र 6.5(ख)]।

यदि दाब स्थिर न हो एवं इस प्रकार बदलता हो कि यह हमेशा ही गैस के दाब से अनंतसूक्ष्म अधिक हो, तब संकुचन के प्रत्येक पद में आयतन अनंतसूक्ष्म मात्रा dV घटेगा। इस स्थिति में गैस द्वारा किए गए कार्य की गणना हम निम्नलिखित संबंध से ज्ञात कर सकते हैं–

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ex} dV \qquad (6.3)$$

चित्र 6.5 (ख) छायादार क्षेत्र परिमित पदों में बदलते हुए अस्थिर दाब पर प्रारंभिक आयतन से अंतिम आयतन तक संकुचन में किया गया कार्य दर्शाता है।

चित्र 6.5 (ग) pV वक्र जब प्रारंभिक आयतन V_i से V_f तक पहुँचने के लिए उत्क्रमणीय परिस्थितियों में लगातार बदलते हुए अस्थिर दाब पर अनंत पदों में किया गया कार्य छायादार क्षेत्र से दर्शाया गया है।

संकुचन में p_{ex} प्रत्येक पद पर $(p_{in} + dp)$ के तुल्य होगा [चित्र 6.5-ग]। समान परिस्थितियों में प्रसरण में बाह्य दाब आंतरिक दाब से हमेशा कम होगा, अर्थात् $p_{ex} = p_{in} - dp$ व्यापक रूप में हम लिख सकते हैं कि $p_{ex} = (p_{in} \pm dp)$ ऐसे प्रक्रम 'उत्क्रमणीय प्रक्रम' कहलाते हैं।

एक प्रक्रम या परिवर्तन तभी 'उत्क्रमणीय प्रक्रम' कहलाता है, जब इसे किसी भी क्षण अनंतसूक्ष्म परिवर्तन के द्वारा उत्क्रमित (Reversed) किया जा सके। एक उत्क्रमणीय प्रक्रम कई साम्यावस्थाओं में अनंतसूक्ष्म गति से इस प्रकार आगे बढ़ता है कि निकाय एवं परिवेश हमेशा लगभग साम्यावस्था में रहते हैं। उत्क्रमणीय प्रक्रम के अतिरिक्त अन्य सारे प्रक्रमों को अनुत्क्रमणीय प्रक्रम कहते हैं।

रसायन शास्त्र में बहुत सी ऐसी समस्याएँ आती हैं, जिन्हें हल करने के लिए कार्य, पद और निकाय के आंतरिक दाब के पारस्परिक संबंध की आवश्यक्ता पड़ती है।

हम समीकरण 6.3 को निम्नलिखित प्रकार से लिखकर उत्क्रमणीय परिस्थितियों में कार्य को आंतरिक दाब से संबद्ध कर सकते हैं–

$$w_{rev} = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV = -\int_{V_i}^{V_f} (p_{in} \pm dp) dV = -\int_{V_i}^{V_f} p_{in} dV$$

(चूँकि $dp \times dV$ का मान नगण्य है)

$$w_{rev} = -\int_{V_i}^{V_f} p_{in} dV \qquad (6.4)$$

अब गैस के दाब p_{in} को आदर्श गैस समीकरण द्वारा इसके आयतन के पदों में व्यक्त किया जा सकता है। किसी आदर्श गैस के n मोल के लिए $(pV = RT)$

$$\Rightarrow p = \frac{nRT}{V}$$

अत: एक स्थिर ताप (समतापीय प्रक्रम) पर

$$w_{rev} = -\int_{V_i}^{V_f} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$= -2.303\, nRT \log \frac{V_f}{V_i} \qquad (6.5)$$

मुक्तप्रसरण : गैस का निर्वात में प्रसरण $(p_{ex} = 0)$ मुक्त प्रसरण कहलाता है। आदर्श गैसों के मुक्त प्रसरण में कोई कार्य नहीं होता भले ही प्रक्रिया उत्क्रमणीय हो या अनुत्क्रमणीय, (समीकरण 6.2 एवं 6.3)।

अब हम समीकरण 6.1 को विभिन्न प्रक्रमों के अनुसार कई प्रकार से लिख सकते हैं–

$w = -p_{ex}\Delta V$ (समीकरण 6.2) को समीकरण 6.1 में स्थापित करने पर

$\Delta U = q - p_{ex}\Delta V$

यदि प्रक्रम स्थिर आयतन पर होता है ($\Delta V = 0$), तब $\Delta U = q_V$, q_V में पादांक v (Subscript v) दर्शाता है कि ऊष्मा स्थिर आयतन पर प्रदान की गई है।

आदर्श गैस का मुक्त एवं समतापीय प्रसरण

एक आदर्श गैस का मुक्त एवं समतापीय प्रसरण एक (T = स्थिरांक) में, w = 0 है, क्योंकि $p_{ex} = 0$ है। जूल ने प्रयोगों द्वारा निर्धारित किया कि $q = 0$ है, इसलिए $\Delta U = 0$ होगा।

समीकरण 6.1, ($\Delta U = q + w$), को समतापीय उत्क्रमणीय एवं अनुत्क्रमणीय प्रक्रमों के लिए इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है–

1. समतापीय अनुत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए
   $q = -w = p_{ex}(V_f - V_i)$
2. समतापीय उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए
   $$q = -w = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = 2.303\, nRT \log \frac{V_f}{V_i}$$
3. रुद्धोष्म प्रक्रम के लिए, q = 0
   $\Delta U = w_{ad}$

उदाहरण 6.2

10 atm दाब पर किसी आदर्श गैस के दो लिटर समतापीय रूप से निर्वात में तब तक प्रसरित होते हैं, जब तक इसका कुल आयतन 10 लिटर न हो जाए। इस प्रसरण में कितनी ऊष्मा अवशोषित होती है एवं कितना कार्य किया जाता है?

हल

हम जानते हैं कि $q = -w = p_{ex}(10-2) = 0(8) = 0$ कोई कार्य नहीं होता है एवं कोई ऊष्मा अवशोषित नहीं होती है।

उदाहरण 6.3

यदि इसी प्रसरण में स्थिर बाह्य दाब 1 atm हो, तो क्या होगा?

हल

हम जानते हैं कि $q = -w = p_{ex}(8) = 1 \times 8 = 8$ L atm

उदाहरण 6.4

यदि यही प्रसरण उत्क्रमणीय रूप से हो और आयतन 10 L हो, तो क्या होगा?

हल

हम जानते हैं कि $q = -w = 2.303 \times 10 \log \frac{10}{2}$
$= 16.1$ L atm

6.2.2 एंथैल्पी Enthalpy (H)

(क) एक उपयोगी नया अवस्था-फलन

हम जानते हैं कि स्थिर आयतन पर अवशोषित ऊष्मा आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन के तुल्य, अर्थात् $\Delta U = q_V$ होती है, परंतु अधिकांश रासायनिक अभिक्रियाएँ स्थिर आयतन पर न होकर फ्लास्क, परखनली आदि में स्थिर वायुमंडलीय दाब पर होती हैं। इन परिस्थितियों के लिए हमें एक नए अवस्था–फलन की आवश्यकता होगी।

हम समीकरण (6.1) को स्थिर दाब पर $\Delta U = q_p - p\Delta V$ के रूप में लिख सकते हैं, जहाँ q_p निकाय द्वारा अवशोषित ऊष्मा एवं $-p\Delta V$ निकाय द्वारा किया गया प्रसरण–कार्य है।

प्रारंभिक अवस्था को पादांक 1 से एवं अंतिम अवस्था को 2 से दर्शाते हैं।

हम उपरोक्त समीकरण को इस प्रकार लिख सकते हैं–

$U_2 - U_1 = q_p - p(V_2 - V_1)$

पुनः व्यवस्थित करने पर

$$q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \qquad (6.6)$$

अब हम एक और ऊष्मागतिकी फलन को परिभाषित कर सकते हैं, जिसे एंथैल्पी (ग्रीक शब्द 'एन्थैल्पियन', जिसका अर्थ 'गरम करना' या 'अंतर्निहित ऊष्मा' होता है) कहते हैं।

$$H = U + pV \qquad (6.7)$$

अतः समीकरण (6.6) हो जाती है:

$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$

यद्यपि q एक पथ आश्रित फलन है, तथापि q_p पथ से स्वतंत्र है। स्पष्टतः H एक अवस्था–फलन है ($H.U, p$ एवं V का फलन है। ये सभी अवस्था–फलन है)। इस प्रकार ΔH पथ स्वतंत्र राशि है।

स्थिर दाब पर परिमित परिवर्तनों के लिए समीकरण 6.7 को लिखा जा सकता है।

$\Delta H = \Delta U + \Delta pV$ क्योंकि p स्थिरांक है, अतः हम लिख सकते हैं–

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \qquad (6.8)$$

उल्लेखनीय है कि जब स्थिर दाब पर ऊष्मा अवशोषित होती है, तो यथार्थ में हम एंथैल्पी में परिवर्तन माप रहे होते हैं।

याद रखें कि $\Delta H = q_p$ स्थिर दाब पर अवशोषित ऊष्मा है।

ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं के लिए ΔH ऋणात्मक होता है, जहाँ अभिक्रिया के दौरान ऊष्मा उत्सर्जित होती है एवं ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के लिए ΔH धनात्मक होता है, जहाँ परिवेश से ऊष्मा का अवशोषण होता है।

स्थिर आयतन ($\Delta V = 0$) पर $\Delta U = q_V$, अतः समीकरण 6.8 हो जाती है। $\Delta H = \Delta U = q_V$

वे निकाय, जिनमें केवल ठोस या द्रव प्रावस्थाएँ होती हैं में ΔH एवं ΔU के मध्य अंतर सार्थक नहीं होता, क्योंकि ठोस एवं द्रवों में गरम करने पर आयतन में कोई विशेष परिवर्तन नहीं होता। यदि गैसीय अवस्था हो, तो इनमें अंतर सार्थक हो जाता है। हम एक ऐसी अभिक्रिया पर विचार करते हैं, जिसमें गैसें शामिल हैं। स्थिर दाब एवं ताप पर V_A गैसीय अभिकारकों का एवं V_B गैसीय उत्पादों का कुल आयतन हो तथा n_A गैसीय अभिकारकों एवं n_B गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या हो, तो आदर्श गैस समीकरण के अनुसार–

$$pV_A = n_A RT$$

इस प्रकार $pV_B = n_B RT$

या $pV_B - pV_A = n_B RT - n_A RT = (n_B - n_A)RT$

$$p(V_B - V_A) = (n_B - n_A)RT$$

$$p\,\Delta V = \Delta n_g RT \qquad (6.9)$$

यहाँ Δn_g गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या एवं गैसीय अभिकारकों के मोलों की संख्या का अंतर है।

समीकरण (6.9) से $p\,\Delta V$ का मान समीकरण (6.8) में रखने पर

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \qquad (6.10)$$

समीकरण 6.10 का उपयोग ΔH से ΔU या ΔU से ΔH का मान ज्ञात करने में किया जाता है।

उदाहरण 6.5

जलवाष्प को आदर्श गैस मानने पर 100°C एवं 1 bar दाब पर एक मोल जल के वाष्पीकरण में परिवर्तन 41kJ mol^{-1} पाया गया। आंतरिक ऊर्जा-परिवर्तन की गणना कीजिए, जब

(i) 1 मोल जल को 1 bar दाब एवं 100°C पर वाष्पीकृत किया जाए।

(ii) 1 मोल जल को बर्फ में परिवर्तित किया जाए।

हल

(i) $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ परिवर्तन के लिए

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

या $\Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT$

मान रखने पर

$$\Delta U = 41.00 \text{ kJ mol}^{-1} - 1 \times 8.3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}$$

$$= 41.00 \text{ kJ mol}^{-1} - 3.096 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= 37.904 \text{ kJ mol}^{-1}$$

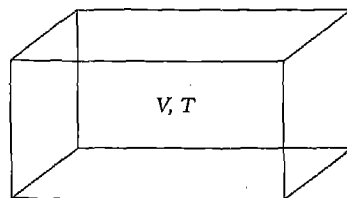
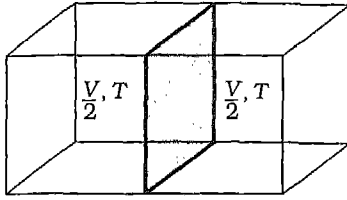
(ii) $H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$ परिवर्तन के लिए आयतन में परिवर्तन अति न्यून है। अतः हम $p\Delta V = \Delta n_g RT \approx 0$ रख सकते हैं। इस स्थिति में

$$\Delta H \cong \Delta U$$

अतः $\Delta U = 41.00 \text{kJ mol}^{-1}$

(ख) विस्तीर्ण एवं गहन गुण

विस्तीर्ण एवं गहन गुणों में भेद किया गया है। विस्तीर्ण गुण वह गुण है, जिसका मान निकाय में उपस्थित द्रव्य की मात्रा/आमाप (साइज़) पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिए–द्रव्यमान, आयतन, आंतरिक ऊर्जा, एंथैल्पी, ऊष्माधारिता आदि विस्तीर्ण गुण हैं।

वे गुण, जो निकाय में उपस्थित द्रव्य की मात्रा/आकार (साइज़) पर निर्भर नहीं करते हैं, **गहन गुण** कहलाते हैं। उदाहरण के लिए– ताप, घनत्व, दाब आदि गहन गुण हैं। मोलर गुण C_m किसी निकाय के एक मोल के गुण के मान के तुल्य होती है। यदि द्रव्य की मात्रा n हो, तो $\chi_m = \frac{\chi}{n}$, जो द्रव्य की मात्रा से स्वतंत्र है। अन्य उदाहरण मोलर आयतन V_m एवं मोलर ऊष्माधारिता C_m है। विस्तीर्ण एवं गहन गुणों में अंतर हम एक गैस को आयतन V के पात्र में T ताप पर लेकर कर सकते हैं (चित्र 6.6 क)।

चित्र 6.6 (क) आयतन V एवं ताप T पर एक गैस

चित्र 6.6 (ख) विभाजक के द्वारा आयतन का आधा होना

अब यदि विभाजक के द्वारा आयतन आधा कर दिया जाए (चित्र 6.6-ख), जिससे *अब आयतन* $V/2$ हो जाता है, परंतु यह ताप समान ही रहता है। अतः स्पष्ट है कि आयतन विस्तीर्ण गुण है, जबकि ताप गहन गुण है।

(ग) ऊष्माधारिता

इस उपखंड में हम देखते हैं कि निकाय को स्थानांतरित ऊष्मा कैसे मापी जाती है। यदि निकाय द्वारा ऊष्मा ग्रहण की जाए, तो यह ताप में वृद्धि के रूप में परिलक्षित होती है।

ताप में वृद्धि स्थानांतरित ऊष्मा के समानुपाती होती है।

q = गुणांक x ΔT

गुणांक का मान निकाय के आकार, संघटन एवं प्रकृति पर निर्भर करता है। इसे हम इस प्रकार भी लिख सकते हैं,

$q = C\,\Delta T$

यहाँ गुणांक C को 'ऊष्माधारिता' कहते हैं।

इस प्रकार ऊष्माधारिता ज्ञात होने पर हम तापीय वृद्धि को नाप कर प्रदत्त ऊष्मा ज्ञात कर सकते हैं।

यदि C ज्यादा है, तो ऊष्मा से तापीय वृद्धि अल्प होती है। जल की ऊष्माधारिता अधिक है, इसका अर्थ यह है कि इसका ताप बढ़ाने के लिए बहुत अधिक ऊर्जा चाहिए।

C पदार्थ की मात्रा के समानुपाती होती है। किसी पदार्थ की मोलर ऊष्माधारिता $C_m\left(=\frac{C}{n}\right)$ एक मोल की ऊष्माधारिता है। यह ऊष्मा की वह मात्रा है, जो एक मोल पदार्थ का ताप एक डिग्री सेल्सियस (या एक केल्विन) बढ़ाने के लिए आवश्यक होती है। विशिष्ट ऊष्मा, जिसे 'विशिष्ट ऊष्माधारिता' भी कहते हैं, वह ऊष्मा है, जो इकाई द्रव्यमान के किसी पदार्थ का ताप एक डिग्री सेल्सियस (या एक केल्विन) बढ़ाने के लिए आवश्यक होती है। किसी पदार्थ का ताप बढ़ाने के उद्देश्य से आवश्यक ऊष्मा q ज्ञात करने के लिए पदार्थ की विशिष्ट ऊष्मा C को हम द्रव्यमान m एवं ताप-परिवर्तन ΔT से गुणा करते हैं, अर्थात्

$$q = c \times m \times \Delta T = C\,\Delta T \qquad (6.11)$$

(घ) एक आदर्श गैस के लिए C_p एवं C_V में संबंध

ऊष्माधारिता को स्थिर आयतन पर C_V से एवं स्थिर दाब पर C_p से अंकित करते हैं। अब हम दोनों में संबंध ज्ञात करते हैं। q के लिए स्थिर आयतन पर समीकरण लिख सकते हैं–

$$q_V = C_V \Delta T = \Delta U$$

एवं स्थिर दाब पर $q_p = C_p \Delta T = \Delta H$

आदर्श गैस के लिए C_p एवं C_V के बीच अंतर इस प्रकार ज्ञात किया जा सकता है–

एक मोल आदर्श गैस के लिए $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$

$= \Delta U + \Delta(\mathrm{R}T)$

$= \Delta U + \mathrm{R}\Delta T$

$$\therefore\ \Delta H = \Delta U + \mathrm{R}\,\Delta T \qquad (6.12)$$

ΔH एवं ΔU के मान रखने पर

$$C_p \Delta T = C_V \Delta T + \mathrm{R}\Delta T$$

$$C_p = C_V + \mathrm{R}$$

$$C_p - C_V = \mathrm{R} \qquad (6.13)$$

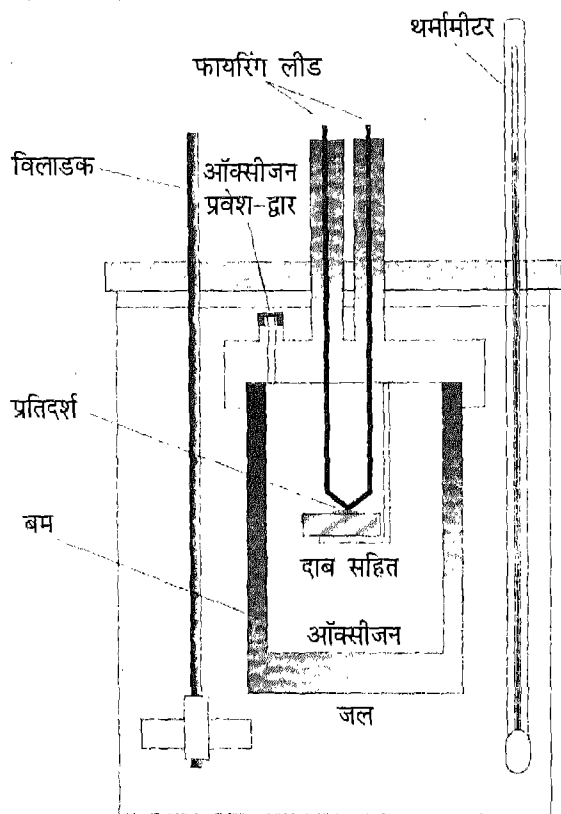
6.3 ΔU एवं ΔH का मापन : केलोरीमिति

रासायनिक एवं भौतिक प्रक्रमों से संबंधित ऊर्जा, परिवर्तन को जिस प्रायोगिक तकनीक द्वारा ज्ञात करते हैं, उसे 'केलोरीमिति' (Calorimetry) कहते हैं। केलोरीमिति में प्रक्रम एक पात्र में किया जाता है, जिसे 'केलोरीमीटर' कहते हैं। केलोरीमीटर एक द्रव के ज्ञात आयतन में डूबा रहता है। द्रव की ऊष्माधारिता एवं केलोरीमीटर की ऊष्माधारिता ज्ञात होने पर ताप-परिवर्तन के आधार पर प्रक्रम में उत्पन्न ऊष्मा ज्ञात की जा सकती है। मापन दो स्थितियों में किए जाते हैं–

(i) स्थिर-आयतन पर, q_V (ii) स्थिर दाब पर, q_p

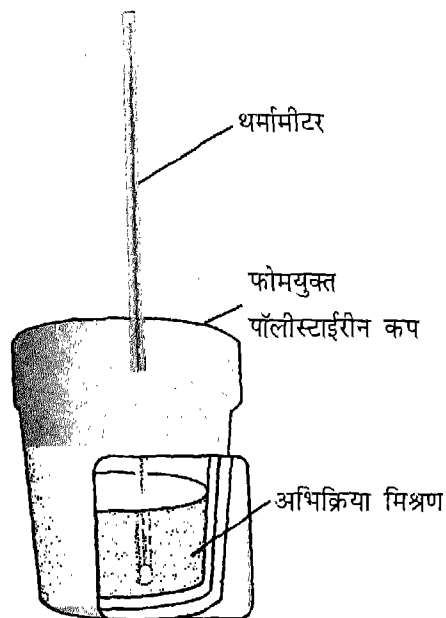
(क) ΔU का मापन

रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए स्थिर आयतन पर अवशोषित ऊष्मा का मापन बम केलोरीमीटर (Bomb calorimeter) में किया जाता है (चित्र 6.7) यहाँ एक स्टील का पात्र (बम केलोरीमीटर) जल में डुबोया जाता है। स्टील बम में ऑक्सीजन प्रवाहित कर ज्वलनशील प्रतिदर्श (Sample) को जलाया जाता है। अभिक्रिया में उत्पन्न ऊष्मा जल में स्थानांतरित हो जाती है।

उसके बाद ताप ज्ञात कर लिया जाता है। चूँकि बम केलोरीमीटर पूर्णतया बंद, है अत: इसके आयतन में कोई परिवर्तन नहीं होता। और कोई कार्य नहीं किया जाता है। यहाँ तक कि गैसों से संबंधित रासायनिक अभिक्रियाओं में भी कोई कार्य नहीं होता है, क्योंकि $\Delta V = 0$ समीकरण 6.11 की सहायता से केलोरीमीटर की ऊष्माधारिता ज्ञात होने पर ताप-परिवर्तन को q_V में परिवर्तित कर लिया जाता है।

चित्र 6.7: बम केलोरीमीटर

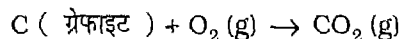
(ख) ΔH का मापन

स्थिर दाब (सामान्यतया वायुमंडलीय दाब) पर ऊष्मा-परिवर्तन चित्र 6.8 में दर्शाए गए केलोरीमीटर द्वारा मापा जा सकता है। हम जानते हैं कि $\Delta H = q_p$ (स्थिर दाब पर)। अत: स्थिर दाब पर उत्सर्जित अथवा अवशोषित ऊष्मा q_p अभिक्रिया ऊष्मा अथवा अभिक्रिया एंथैल्पी $\Delta_r H$ कहलाती है।

ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं में ऊष्मा निर्मुक्त होती है तथा निकाय से परिवेश में ऊष्मा का प्रवाह होता है। इसलिए q_p ऋणात्मक होगा तथा $\Delta_r H$ भी ऋणात्मक होगा। इसी तरह ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं में ऊष्मा अवशोषित होगी। अत: q_p और $\Delta_r H$ दोनों धनात्मक होंगे।

चित्र 6.8 : स्थिर दाब (वायुमंडलीय दाब) पर ऊष्मा-परिवर्तन मापने के लिए केलोरीमीटर

उदाहरण 6.6

निम्नलिखित समीकरण के अनुसार, 1g ग्रेफाइट को ऑक्सीजन की अधिकता में 1atm दाब एवं 298 K पर बम केलोरीमीटर में दहन करवाया जाता है।

$$C\ (\text{ग्रेफाइट}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

अभिक्रिया के दौरान ताप 298 K से 299 K तक बढ़ता है। यदि बम केलोरीमीटर की ऊष्माधारिता 20.7 kJ/K हो, तो उपरोक्त अभिक्रिया के लिए 1 atm दाब एवं 298 K पर एंथैल्पी परिवर्तन क्या होगा?

हल

माना अभिक्रिया से प्राप्त ऊष्मा q एवं केलोरीमीटर की ऊष्माधारिता C_V है, तब केलोरीमीटर द्वारा अवशोषित ऊष्मा,

$$q = C_V \times \Delta T$$

अभिक्रिया से प्राप्त ऊष्मा का मान समान होगा, परंतु चिह्न ऋणात्मक होगा, क्योंकि निकाय (अभिक्रिया-मिश्रण) द्वारा प्रदत्त ऊष्मा केलोरीमीटर द्वारा ग्रहण की गई ऊष्मा के तुल्य होगी।

$$q = -C_V \times \Delta T = -20.7\,\text{kJ/K} \times (299 - 298)\text{K}$$
$$= -20.7\,\text{kJ}$$

(यहाँ ऋणात्मक चिह्न अभिक्रिया के ऊष्माक्षेपी होने को इंगित करता है)

अत: 1 g ग्रेफाइट के दहन के लिए ΔU = -20.7 kJK^{-1}

1 मोल ग्रेफाइट के दहन के लिए

$$=\frac{(12.0\ g\,mol^{-1})\times(-20.7\,kJ)}{1g}$$

$$= -2.48 \times 10^2\ kJ\ mol^{-1}$$

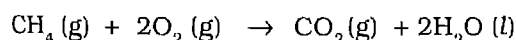
6.4 अभिक्रिया के लिए एंथैल्पी परिवर्तन, $\Delta_r H$ अभिक्रिया एंथैल्पी

रासायनिक अभिक्रिया में अभिकारक उत्पाद में बदलते हैं। इस प्रक्रिया को इस प्रकार दर्शाते हैं– अभिकारक $\rightarrow$ उत्पाद अभिक्रिया के दौरान एंथैल्पी-परिवर्तन अभिक्रिया-एंथैल्पी कहलाता है। रासायनिक अभिक्रिया में एंथैल्पी-परिवर्तन $\Delta_r H$ चिह्न से दर्शाया जाता है।

$\Delta_r H$ = (उत्पादों की एंथैल्पियों का योग) – (अभिकारकों की एंथैल्पियों का योग)

$$= \sum_i a_i H_{products} - \sum_i b_i H_{reactants} \qquad (6.14)$$

यहाँ $\sum$ (सिग्मा) चिह्न का उपयोग संकलन के लिए किया जाता है एवं a_i तथा b_i संतुलित समीकरण में क्रमश: अभिकारकों एवं उत्पादों के स्टोकियोमिती गुणांक हैं। उदाहरण के लिए– निम्नलिखित अभिक्रिया में–

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

$$\Delta_r H = \sum_i a_i H_{products} - \sum_i b_i H_{reactants}$$

$$= [H_m(CO_2, g) + 2H_m(H_2O, l)] - [H_m(CH_4, g) + 2H_m(O_2, g)]$$

जहाँ H_m मोलर एंथैल्पी है। एंथैल्पी-परिवर्तन एक बहुत उपयोगी राशि है। इसका ज्ञान स्थिर ताप पर किसी औद्योगिक रासायनिक अभिक्रिया में ऊष्मन या शीतलन की योजना बनाने में आवश्यक है। इसकी आवश्यकता साम्य स्थिरांक की तापीय निर्भरता की गणना करने में भी पड़ती है।

(क) अभिक्रिया की मानक एंथैल्पी

किसी रासायनिक अभिक्रिया की एंथैल्पी परिस्थितियों पर निर्भर करती है। अत: यह आवश्यक है कि हम कुछ मानक परिस्थितियों को निर्दिष्ट करें। **किसी रासायनिक अभिक्रिया की मानक एंथैल्पी वह एंथैल्पी परिवर्तन है, जब अभिक्रिया में भाग लेनेवाले सभी पदार्थ अपनी मानक अवस्थाओं में हों।**

किसी पदार्थ की मानक अवस्था किसी निर्दिष्ट ताप पर उसका वह शुद्ध रूप है, जो 298 K 1 bar दाब पर पाया जाता है। उदाहरण के लिए– द्रव एथानॉल की मानक अवस्था 298 K एवं 1 bar पर शुद्ध द्रव होती है। लोहे की मानक-अवस्था 500 K एवं 1 बार (bar) पर शुद्ध ठोस होती है। आँकड़े प्राय: 298 K पर लिए जाते हैं। मानक परिस्थितियों को ΔH पर मूर्धांक $\ominus$ (Superscript) रखकर व्यक्त किया जाता है। उदाहरण के लिए– $\Delta H^{\ominus}$

(ख) प्रावस्था रूपांतरण में एंथैल्पी-परिवर्तन

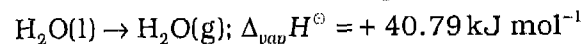
प्रावस्था परिवर्तन में ऊर्जा-परिवर्तन भी होता है। उदाहरण के लिए बर्फ़ को पिघलाने के लिए ऊष्मा की आवश्यकता होती है। साधारणतया बर्फ़ का पिघलना स्थिर दाब (वायुमंडलीय दाब) पर होता है तथा प्रावस्था-परिर्वतन होते समय ताप स्थिर रहता है।

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l);\ \Delta_{fus}H^{\ominus} = 6.00\ kJ\ mol^{-1}$$

यहाँ $\Delta_{fus}H^{\ominus}$ मानक अवस्था में गलन एंथैल्पी है। यदि जल बर्फ़ में बदलता है, तो इसके विपरीत प्रक्रम होता है तथा उतनी ही मात्रा में ऊष्मा परिवेश में चली जाती है।

प्रति मोल ठोस पदार्थ के गलन में होनेवाले एंथैल्पी परिवर्तन को पदार्थ की गलन एंथैल्पी या मोलर गलन एंथैल्पी $\Delta_{fus}H^{\ominus}$ कहा जाता है।

ठोसों का गलन ऊष्माशोषी होता है, अत: सभी गलन एन्थैल्पियाँ धनात्मक होती हैं। जल के वाष्पीकरण में ऊष्मा की आवश्यकता होती है। इसके क्वथनांक T_b एवं स्थिर दाब पर:

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g);\ \Delta_{vap}H^{\ominus} = +\ 40.79\,kJ\ mol^{-1}$$

$\Delta_{vap}H^{\ominus}$ वाष्पीकरण की मानक एंथैल्पी है।

(T_f और T_b क्रमश: गलनांक एवं क्वथनांक है।)

किसी द्रव के एक मोल को स्थिर ताप एवं मानक दाब (1 बार) पर वाष्पीकृत करने के लिए आवश्यक ऊष्मा को उसकी वाष्पन एंथैल्पी या मोलर वाष्पन एंथैल्पी $\Delta_{vap}H^{\ominus}$ कहते हैं।

सारणी 6.1 गलन एवं वाष्पन के लिए मानक एंथैल्पी परिवर्तन मान

Substance	T_f/K	$\Delta_{fus}H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	T_b/K	$\Delta_{vap}H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})
N_2	63.15	0.72	77.35	5.59
NH_3	195.40	5.65	239.73	23.35
HCl	159.0	1.992	188.0	16.15
CO	68.0	6.836	82.0	6.04
CH_3COCH_3	177.8	5.72	329.4	29.1
CCl_4	250.16	2.5	349.69	30.0
H_2O	273.15	6.01	373.15	40.79
NaCl	108.10	28.8	1665.0	170.0
C_6H_6	278.65	9.83	353.25	30.8

ऊर्ध्वपातन में ठोस सीधे ही गैस में बदल जाता है। ठोस कार्बन डाइऑक्साइड या शुष्क बर्फ (dry ice) $\Delta_{sub}H^{\ominus}$ = 25.2kJ mol^{-1} के साथ 195 K पर ऊर्ध्वपातित होती है। नेफ्थलीन वायु में धीरे-धीरे ऊर्ध्वपातित होती है, जिसके लिए $\Delta_{sub}H^{\ominus}$ = 73.0 kJ mol^{-1}

किसी ठोस के एक मोल को स्थिर ताप एवं मानक दाब (1 बार) पर ऊर्ध्वपातन में होने वाली एंथैल्पी परिवर्तन को उसकी मानक ऊर्ध्वपातन एंथैल्पी कहते हैं। एंथैल्पी-परिवर्तन का मान उस पदार्थ के अंतर-आणविक बलों की क्षमता पर निर्भर करता है, जिसका प्रावस्था-परिवर्तन हो रहा है। उदाहरण के लिए– जल के अणुओं के मध्य उपस्थित प्रबल हाइड्रोजन बंध इसकी द्रव अवस्था में जल के अणुओं को प्रबलता से बांधे रहते हैं। कार्बनिक द्रव (जैसे– ऐसीटोन) में अंतर-आण्विक द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया विशेष रूप से दुर्बल होती है। इस प्रकार इसके 1 मोल के वाष्पीकृत होने में जल के 1 मोल को वाष्पीकृत होने की अपेक्षा कम ऊष्मा की आवश्यकता होती है। सारणी 6.1 में कुछ पदार्थों की गलन एवं वाष्पीकरण की मानक एंथैल्पी दी गई है।

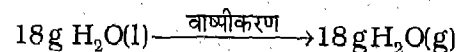
उदाहरण 6.7

एक ताल (Pool) से निकला तैराक करीब 18 g पानी की परत से ढका (गीला) है। इस पानी को 298 K पर वाष्पित होने के लिए कितनी ऊष्मा आवश्यक होगी? 100°C पर वाष्पीकरण की आंतरिक ऊर्जा की गणना कीजिए।

जल के लिए 373 K पर $\Delta_{vap}H^{\ominus}$=40.66 kJ mol^{-1}

हल

वाष्पीकरण के प्रक्रम को हम इस प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं–

$$18\,g\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{वाष्पीकरण}} 18\,g\,H_2O(g)$$

18g H_2O (1) में मोलों की संख्या

$$= \frac{18g}{18\,g\,mol^{-1}} = 1\,mol$$

$$\Delta_{vap}U = \Delta_{vap}H^{\ominus} - p\Delta V = \Delta_{vap}H^{\ominus} - \Delta n_g RT$$

(यह मानते हुए कि वाष्प आदर्श गैस के समान व्यवहार करती है।)

$$\Delta_{vap}H^{\ominus} - \Delta n_g RT = 40.66\ kJ\,mol^{-1} - (1)(8.314\ JK^{-1}mol^{-1})(373K)(10^{-3}kJ\,J^{-1})$$

$$\Delta_{vap}U^{\ominus} = 40.66\,kJ\,mol^{-1} - 3.10\,kJ\,mol^{-1} = 37.56\,kJ\,mol^{-1}$$

(ग) मानक विरचन एंथैल्पी $\Delta_f H^{\ominus}$

किसी यौगिक के एक मोल को उसके ही तत्त्वों, जो अपने सबसे स्थायी रूपों में लिये गए हों (ऐसे रूप को 'संदर्भ-अवस्था' भी कहते हैं), में से विरचित करने पर होनेवाले मानक एंथैल्पी परिवर्तन को उसकी मानक मोलर विरचन एंथैल्पी $\Delta_f H^{\ominus}$ कहा जाता है।

जहाँ पादांक 'f' बताता है कि संबंधित यौगिक का 1 मोल उसके तत्त्वों, जो अपने सबसे स्थायी रूप में हैं, से प्राप्त

सारणी 6.2 कुछ चुने हुए पदार्थों की 298 K पर मानक मोलर विरचन एंथैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$

पदार्थ	$\Delta_f H^\ominus$ / (kJ mol⁻¹)	पदार्थ	$\Delta_f H^\ominus$/(kJ mol⁻¹)
$Al_2O_3(s)$	-167.5	HI(g)	+26.48
$BaCO_3(s)$	-1216.3	KCl(s)	-436.75
$Br_2(l)$	0	KBr(s)	-393.8
$Br_2(g)$	+30.91	MgO(s)	-601.70
$CaCO_3(s)$	-1206.92	$Mg(OH)_2(s)$	-924.54
C (diamond)	+1.89	NaF(s)	-573.65
C (graphite)	0	NaCl(s)	-411.15
CaO(s)	-635.09	NaBr(s)	-361.06
$CH_4(g)$	-74.81	NaI(s)	-287.78
$C_2H_4(g)$	52.26	$NH_3(g)$	-46.11
$CH_3OH(l)$	-238.86	NO(g)	+ 90.25
$C_2H_5OH(l)$	-277.69	$NO_2(g)$	+33.18
$C_6H_6(l)$	+49.03	$PCl_3(l)$	-319.70
CO(g)	-110.525	$PCl_5(s)$	-443.5
$CO_2(g)$	-393.51	$SiO_2(s)$ (quartz)	-910.94
$C_2H_6(g)$	-84.68	$SnCl_2(s)$	-325.1
$Cl_2(g)$	0	$SnCl_4(l)$	-511.3
$C_3H_8(g)$	-103.85	$SO_2(g)$	-296.83
n–[$C_4H_{10}(g)$]	-126.15	$SO_3(g)$	-395.72
HgS(s)	-58.2	$SiH_4(g)$	+ 34
$H_2(g)$	0	$SiCl_4(g)$	-657.0
$H_2O(g)$	-241.82	C(g)	+715.0
$H_2O(l)$	-285.83	H(g)	+218.0
HF(g)	-271.1	Cl(g)	+121.3
HCl(g)	-92.31	$Fe_2O_3(s)$	–824.2
HBr(g)	-36.40		

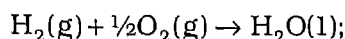
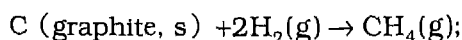
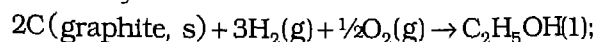
किया जाता है। नीचे कुछ अभिक्रियाएँ उनकी मानक विरचन मोलर एंथैल्पी के साथ दी गई हैं–

$$H_2(g) + ½O_2(g) \rightarrow H_2O(l);$$

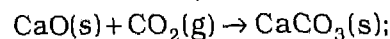
$$\Delta_f H^\ominus; = -285.8\,kJ\,mol^{-1}$$

$$C\ (graphite,\ s)\ +2H_2(g) \rightarrow CH_4(g);$$

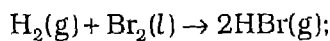
$$\Delta_f H^\ominus = -74.81\,kJ\,mol^{-1}$$

$$2C(graphite,\ s) + 3H_2(g) + ½O_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(l);$$

$$\Delta_f H^\ominus = -277.7\,kJ/mol^{-1}$$

यहाँ यह समझना महत्त्वपूर्ण है कि मानक विरचन एंथैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$, $\Delta_r H^\ominus$ की एक विशेष स्थिति है, जिसमें 1 मोल यौगिक अपने तत्त्वों से बनता है। जैसे उपरोक्त तीन अभिक्रियाओं में जल, मेथैन एवं एथॉनोल में से प्रत्येक का 1 मोल बनता है। इसके विपरीत एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया

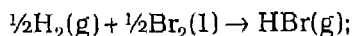
$$CaO(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s);$$

$$\Delta_f H^\ominus = -178.3\,kJ/mol^{-1}$$

में एंथैल्पी-परिवर्तन कैल्सियम कार्बोनेट की विरचन एंथैल्पी नहीं है, क्योंकि इसमें कैल्सियम कार्बोनेट अपने तत्त्वों से न बनकर दूसरे यौगिकों से बना है। निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए भी एंथैल्पी-परिवर्तन HBr (g) की मानक एंथैल्पी विरचन एन्थैलपी $\Delta_f H^\ominus$ नहीं है, बल्कि मानक अभिक्रिया एंथैल्पी है।

$H_2(g) + Br_2(l) \rightarrow 2HBr(g);$

$$\Delta_r H^\ominus = -72.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

यहाँ पर उत्पाद के एक मोल की अपेक्षा दो मोल अपने तत्त्वों से बनते हैं, $\Delta_r H^\ominus = 2\Delta_f H^\ominus$

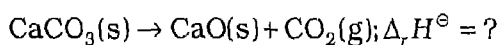
संतुलित समीकरण में समस्त गुणांकों को 2 से विभाजित कर HBr(g) के विरचन एंथैल्पी के लिए समीकरण इस प्रकार लिखा जा सकता है–

$½H_2(g) + ½Br_2(l) \rightarrow HBr(g);$

$$\Delta_f H^\ominus = -36.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

कुछ पदार्थों की 298 K पर मानक मोलर विरचन एंथैल्पी $\Delta_f H^\ominus$ सारणी 6.2 में दी गई है।

परिपाटी के अनुसार, एक तत्त्व के सबसे अधिक स्थायित्व की अवस्था में (संदर्भ-अवस्था) मानक विरचन एंथैल्पी $\Delta_f H^\ominus$ का मान शून्य लिया जाता है।

मान लीजिए कि आप एक केमिकल इंजीनियर हैं और जानना चाहते हैं कि यदि सारे पदार्थ अपनी मानक अवस्था में हैं तो कैल्सियम कार्बोनेट को चूना एवं कार्बन डाइऑक्साइड में विघटित करने के लिए कितनी ऊष्मा की आवश्यकता होगी,

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g); \Delta_r H^\ominus = ?$$

यहाँ हम मानक विरचन एंथैल्पी का उपयोग कर सकते हैं एवं अभिक्रिया का एंथैल्पी परिवर्तन परिकलित कर सकते हैं। एंथैल्पी परिवर्तन की गणना करने के लिए हम निम्नलिखित सामान्य समीकरण का उपयोग कर सकते हैं–

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_i a_i \Delta_f H^\ominus (\text{उत्पाद}) - \sum_i b_i \Delta_f H^\ominus (\text{अभिकारक}) \quad (6.15)$$

जहाँ a एवं b क्रमशः अभिकारक एवं उत्पादों के संतुलित समीकरण में गुणांक है। उपरोक्त समीकरण को कैल्सियम कार्बोनेट के विघटन पर लागू करते हैं। यहाँ a एवं b दोनों 1 हैं। अतः

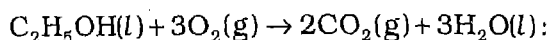
$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus[CaO(s)] + \Delta_f H^\ominus[CO_2(g)] - \Delta_f H^\ominus[CaCO_3(s)]$$

$$= 1(-635.1 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1(-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}) - 1(-1206.9 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$= 178.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अतः $CaCO_3(s)$ का विघटन ऊष्माशोषी अभिक्रिया है। अतः इच्छित उत्पाद प्राप्त करने के लिए आपको इसे गरम करना होगा।

(घ) ऊष्मरासायनिक समीकरण

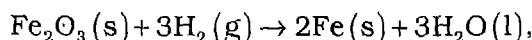
एक संतुलित रासायनिक समीकरण, जिसमें उसके $\Delta_r H$ का मान भी दिया गया हो, 'ऊष्मरासायनिक समीकरण' कहलाता है। हम एक समीकरण में पदार्थों की भौतिक अवस्थाएँ (अपररूप अवस्था के साथ) भी निर्दिष्ट करते हैं।
उदाहरण के लिए–

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l):$$
$$\Delta_r H^\ominus = -1367 \text{ kJ mol}^{-1}$$

उपरोक्त समीकरण निश्चित ताप एवं दाब पर द्रव एथानॉल का दहन दर्शाता है। एंथैल्पी परिवर्तन का ऋणात्मक चिह्न दर्शाता है कि यह एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है।

ऊष्मरासायनिक समीकरणों के संदर्भ में निम्नलिखित परिपाटियों को याद रखना आवश्यक है–

1. संतुलित रासायनिक समीकरण में गुणांक अभिकारकों एवं उत्पादों के मोलों (अणुओं को नहीं) को निर्देशित करते हैं।
2. $\Delta_r H^\ominus$ का गणितीय मान समीकरण द्वारा पदार्थों के मोलों की संख्या के संदर्भ में होता है। मानक एंथैल्पी परिवर्तन $\Delta_r H^\ominus$ की इकाई kJ mol^{-1} होती है।

उपरोक्त धारणा को समझाने के लिए हम निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए अभिक्रिया-ऊष्मा की गणना करते हैं–

$$Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \rightarrow 2Fe(s) + 3H_2O(l),$$

मानक विरचन एंथैल्पी की सारणी (6.2) से हम पाते हैं–

$\Delta_f H^\ominus(H_2O, l) = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1};$

$\Delta_f H^\ominus(Fe_2O_3, s) = -824.2 \text{ kJ mol}^{-1};$

$\Delta_f H^0$ (Fe, s) = 0 एवं

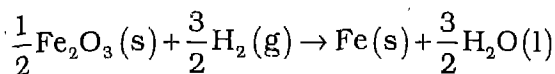
$\Delta_f H^0(H_2, g) = 0$, परिपाटी के अनुसार

तब,

$$\Delta_r H_1^\ominus = 3(-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}) - 1(-824.2 \text{ kJ mol}^{-1})$$
$$= (-857.5 + 824.2) \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$= -33.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ध्यान रहे कि इन गणनाओं में प्रयुक्त गुणांक शुद्ध संख्याएँ हैं, जो उचित स्टोकियोमिति गुणांकों (Stoichiometric

coefficients) के तुल्य हैं। $\Delta_f H^\ominus$ की इकाई kJ mol^{-1} है, जिसका अर्थ अभिक्रिया का प्रति मोल है। जब हम उपरोक्त प्रकार से रासायनिक समीकरण को संतुलित कर लेते हैं, तब यह अभिक्रिया के एक मोल को परिभाषित करता है। हम समीकरण को भिन्न प्रकार से संतुलित करते हैं। उदाहरणार्थ–

$$\frac{1}{2}Fe_2O_3(s)+\frac{3}{2}H_2(g) \rightarrow Fe(s)+\frac{3}{2}H_2O(l)$$

तब अभिक्रिया की यह मात्रा एक मोल अभिक्रिया होगी एवं $\Delta_r H^\ominus$ होगा

$$\Delta_r H_2^\ominus = \frac{3}{2}\left(-285.83\ \text{kJ mol}^{-1}\right)$$

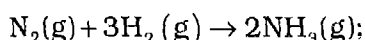
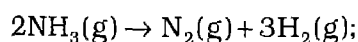
$$-\frac{1}{2}\left(-824.2\ \text{kJ mol}^{-1}\right)$$

$= (-428.7 + 412.1)$ kJ mol^{-1}

$= -16.6$ kJ mol^{-1} = $\frac{1}{2}\Delta_r H_1^\ominus$

इससे स्पष्ट होता है कि एंथैल्पी एक विस्तीर्ण राशि है।

3. जब किसी रासायनिक समीकरण को उलटा लिखा जाता है, तब $\Delta_r H^\ominus$ के मान का चिह्न भी बदल जाता है। उदाहरण के लिए–

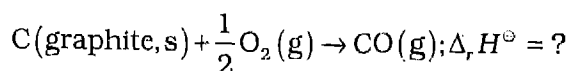
$$N_2(g)+3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g);$$
$$\Delta_r H^\ominus = -91.8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$2NH_3(g) \rightarrow N_2(g)+3H_2(g);$$
$$\Delta_r H^\ominus = +91.8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

(च) हेस का नियम

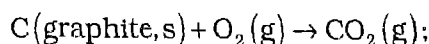
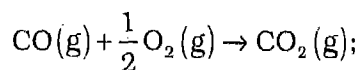
चूँकि एंथैल्पी एक अवस्था-फलन है, अत: एंथैल्पी परिवर्तन प्रारंभिक अवस्था (अभिकारकों) अंतिम अवस्था (उत्पादों) को प्राप्त करने के पथ से स्वतंत्र होती है। दूसरे शब्दों में– एक अभिक्रिया चाहे एक पद में हो या कई पदों की श्रृंखला में, एंथैल्पी परिवर्तन समान रहता है। इसे 'हेस नियम' के रूप में इस प्रकार कह सकते हैं–

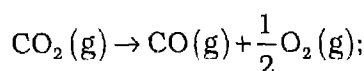
अनेक पदों में होने वाली किसी रासायनिक अभिक्रिया की मानक एंथैल्पी उन सभी अभिक्रियाओं की समान ताप पर मानक एंथैल्पियों का योग होती है, जिनमें इस संपूर्ण अभिक्रिया को विभाजित किया जा सकता है।

आइए, हम इस नियम का महत्त्व एक उदाहरण के द्वारा समझें। निम्नलिखित अभिक्रिया में एंथैल्पी-परिवर्तन पर विचार करिये करें–

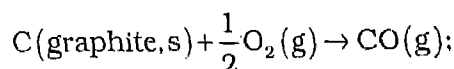
$$C(\text{graphite},s)+\frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g);\Delta_r H^\ominus = ?$$

यद्यपि CO (g) प्रमुख उत्पाद है, परंतु इस अभिक्रिया में कुछ CO_2 गैस हमेशा उत्पन्न होती है। अत: उपरोक्त अभिक्रिया के लिए हम एंथैल्पी-परिवर्तन को सीधे माप कर ज्ञात् नहीं कर सकते। यदि हम अन्य ऐसी अभिक्रियाएँ ढूँढ सकें, जिनमें संबंधित स्पशीज हों, तो उपरोक्त समीकरण में एंथैल्पी-परिवर्तन का परिकलन किया जा सकता है।

अब हम निम्नलिखित अभिक्रियाओं पर विचार करते हैं–

$$C(\text{graphite},s)+O_2(g) \rightarrow CO_2(g);$$
$$\Delta_r H^\ominus = -\ 393.5\ \text{kJ mol}^{-1} \quad \text{(i)}$$

$$CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g);$$
$$\Delta_r H^\ominus = -283.0\ \text{kJ mol}^{-1} \quad \text{(ii)}$$

हम उपरोक्त समीकरणों को इस प्रकार संयुक्त करते हैं कि इच्छित अभिक्रिया प्राप्त हो जाए। दाईं ओर एक मोल CO(g) प्राप्त करने के लिए समीकरण (ii) को हम उल्टा करते हैं, जिसमें ऊर्जा निर्मुक्त होने की बजाय अवशोषित होती है। अत: हम $\Delta_r H^\ominus$ के मान का चिह्न बदल देते हैं।

$$CO_2(g) \rightarrow CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g);$$
$$\Delta_r H^\ominus = +283.0\ \text{kJ mol}^{-1} \quad \text{(iii)}$$

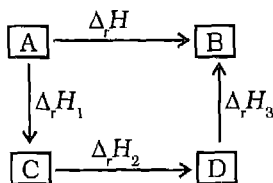
समीकरण (i) एवं (iii) को जोड़कर हम इच्छित समीकरण प्राप्त करते हैं।

$$C(\text{graphite},s)+\frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g);$$

इसके लिए $\Delta_r H^\ominus = (-393.5+283.0)$

$= -\ 110.5$ kJ mol^{-1}

व्यापक रूप में यदि एक अभिक्रिया $A \rightarrow B$ के लिए एक मार्ग से कुल एंथैल्पी परिवर्तन $\Delta_r H$ हो एवं दूसरे मार्ग से $\Delta_r H_1$, $\Delta_r H_2$, $\Delta_r H_3$... समान उत्पाद B के बनने में विभिन्न एंथैल्पी-परिवर्तनों का प्रतिनिधित्व करते हों, तो

$$\Delta_r H = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 \ldots \quad (6.16)$$

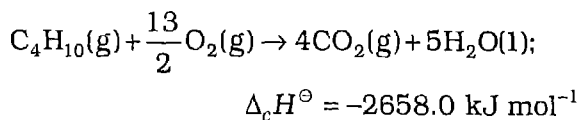
इसे इस रूप में प्रदर्शित किया जा सकता है–

6.5 विभिन्न प्रकार की अभिक्रियाओं के लिए एंथैल्पी

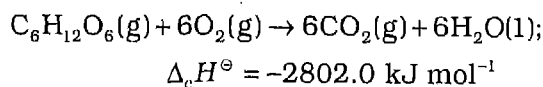
अभिक्रियाओं के प्रकार को निर्दिष्ट करते हुए एंथैल्पी का नामकरण करना सुविधाजनक होता है।

(क) मानक दहन एंथैल्पी $\Delta_c H^\ominus$

दहन अभिक्रियाएँ प्रकृति से ऊष्माक्षेपी होती हैं। ये उद्योग, रॉकेट, विमान एवं जीवन के अन्य पहलुओं में महत्त्वपूर्ण होती हैं। मानक दहन एंथैल्पी को इस प्रकार परिभाषित किया जाता है कि यह किसी पदार्थ की प्रति मोल वह एंथैल्पी परिवर्तन है, जो इसके दहन के फलस्वरूप होता है, जब समस्त अभिकारक एवं उत्पाद एक विशिष्ट ताप पर अपनी मानक अवस्थाओं में होते हैं।

खाना पकाने वाली गैस के सिलिंडर में मुख्यत: ब्यूटेन (C_4H_{10}) गैस होती है। ब्यूटेन के एक मोल के दहन से 2658 kJ ऊष्मा निर्मुक्त होती है। इसके लिए हम ऊष्मरासायनिक अभिक्रिया को इस प्रकार लिख सकते हैं–

$$C_4H_{10}(g)+\frac{13}{2}O_2(g)\rightarrow 4CO_2(g)+5H_2O(1);$$
$$\Delta_c H^\ominus = -2658.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

इसी प्रकार ग्लूकोज़ के दहन से 2802.0 kJ/mol ऊष्मा निर्मुक्त होती है, जिसके लिए समीकरण है–

$$C_6H_{12}O_6(g)+6O_2(g)\rightarrow 6CO_2(g)+6H_2O(1);$$
$$\Delta_c H^\ominus = -2802.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

हमारे शरीर में भी दहन के प्रक्रम की तरह भोजन से ऊर्जा उत्पन्न होती है, यद्यपि अंतिम उत्पाद कई प्रकार के जटिल जैव-रासायनिक अभिक्रियाओं की श्रेणी से बनते हैं, जिनमें एन्ज़ाइम का उपयोग होता है।

उदाहरण 6.8

बेन्ज़ीन के 1 मोल का दहन 298 K एवं 1 atm पर होता है। दहन के उपरांत $CO_2(g)$ एवं H_2O (1) बनते हैं तथा 3267.0 kJ ऊष्मा निर्मुक्त होती है। बेन्ज़ीन के लिए मानक विरचन एंथैल्पी की गणना कीजिए। $CO_2(g)$ एवं H_2O (1) के लिए मानक विरचन एंथैल्पी के मान क्रमश: –393.5 kJ mol^{-1} एवं –285.83 kJ mol^{-1} हैं।

हल

बेन्ज़ीन का विरचन निम्नलिखित समीकरण से दिया जाता है–

$$6C(\text{graphite})+3H_2(g)\rightarrow C_6H_6(1);$$
$$\Delta_f H^\ominus = ?\ldots (i)$$

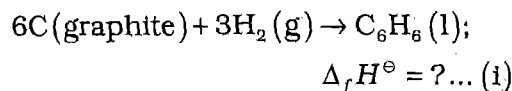
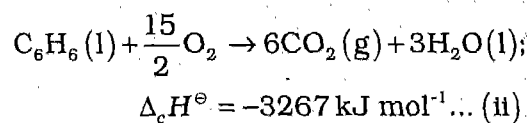
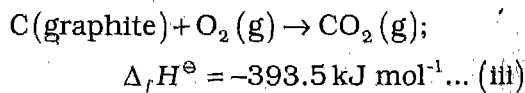
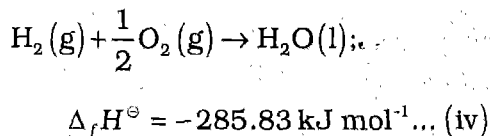
1 मोल बेन्ज़ीन के लिए दहन एंथैल्पी है–

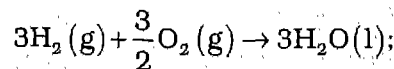
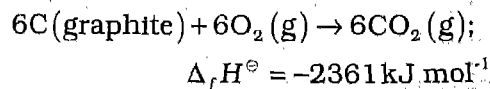
$$C_6H_6(1)+\frac{15}{2}O_2\rightarrow 6CO_2(g)+3H_2O(1);$$
$$\Delta_c H^\ominus = -3267 \text{ kJ mol}^{-1}\ldots (ii)$$

1 मोल $CO_2(g)$ के लिए विरचन एंथैल्पी है–

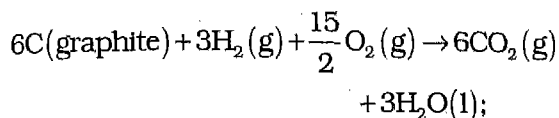
$$C(\text{graphite})+O_2(g)\rightarrow CO_2(g);$$
$$\Delta_f H^\ominus = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}\ldots (iii)$$

1 मोल H_2O (1) के लिए विरचन एंथैल्पी है–

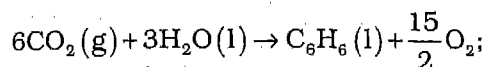
$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightarrow H_2O(1);$$
$$\Delta_f H^\ominus = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1}\ldots (iv)$$

समीकरण iii को 6 से एवं iv को 3 से गुणा करने पर

$$6C(\text{graphite})+6O_2(g)\rightarrow 6CO_2(g);$$
$$\Delta_f H^\ominus = -2361 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$3H_2(g)+\frac{3}{2}O_2(g)\rightarrow 3H_2O(1);$$
$$\Delta_f H^\ominus = -857.49 \text{ kJ mol}^{-1}$$

उपरोक्त दोनों समीकरणों को जोड़ने पर

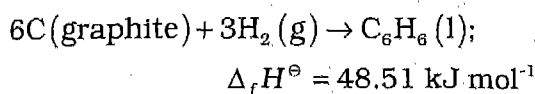
$$6C(graphite) + 3H_2(g) + \frac{15}{2}O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 3H_2O(l);$$

$$\Delta_f H^\ominus = -3218.49 \text{ kJ mol}^{-1} \quad ... \quad (v)$$

समीकरण ii को उलटा करने पर

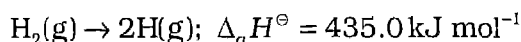
$$6CO_2(g) + 3H_2O(l) \rightarrow C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2;$$

$$\Delta_f H^\ominus = 3267.0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad ... \quad (vi)$$

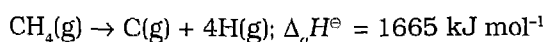
समीकरणों v एवं vi को जोड़ने पर हम पाते हैं :

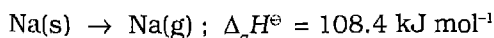
$$6C(graphite) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l);$$

$$\Delta_f H^\ominus = 48.51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(ख) परमाण्वीकरण एंथैल्पी $\Delta_a H^\ominus$

आइए, डाइहाइड्रोजन के परमाणवीकरण के इस उदाहरण पर विचार करें–

$$H_2(g) \rightarrow 2H(g); \ \Delta_a H^\ominus = 435.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

आप देख सकते हैं कि इस प्रक्रिया में डाइहाइड्रोजन के H – H बंधों के टूटने से H परमाणु प्राप्त होते हैं। इस प्रक्रिया में होने वाले एंथैल्पी-परिवर्तन को परमाणवीकरण एंथैल्पी, $\Delta_a H^\ominus$ कहते हैं। यह गैसीय अवस्था में किसी भी पदार्थ के एक मोल में उपस्थित आबंधों को पूर्णत: तोड़कर परमाणुओं में बदलने पर होने वाला एंथैल्पी-परिवर्तन है। ऊपर दर्शाए गए डाइहाइड्रोजन जैसे द्विपरमाणुक अणुओं की परमाणवीय एंथैल्पी इनकी आबंध वियोजन एंथैल्पी भी होती है। परमाणवीकरण एंथैल्पी के कुछ अन्य उदाहरण निम्नलिखित हैं–

$$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g); \ \Delta_a H^\ominus = 1665 \text{ kJ mol}^{-1}$$

यह ध्यान देने योग्य बात है कि यहाँ उत्पाद केवल गैसीय अवस्था में C और H परमाणु हैं।

$$Na(s) \rightarrow Na(g); \ \Delta_a H^\ominus = 108.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

इस उदाहरण में परमाणवीकरण एंथैल्पी और ऊर्ध्वपातन एंथैल्पी एक समान हैं।

(ग) आबंध एंथैल्पी $\Delta_{bond} H^\ominus$

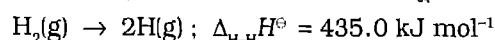
सामान्य अभिक्रियाओं में रासायनिक आबंध टूटते एवं बनते हैं। आबंध टूटने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है और आबंध बनने में ऊर्जा निर्मुक्त होती है। किसी भी अभिक्रिया की ऊष्मा को रासायनिक आबंधों के टूटने एवं बनने में होने वाले ऊर्जा-परिवर्तनों से जोड़ा जा सकता है। रासायनिक आबंधों से जुड़े एंथैल्पी-परिवर्तनों के लिए ऊष्मागतिकी में दो अलग पद प्रयुक्त होते हैं–

(i) आबंध वियोजन एंथैल्पी

(ii) माध्य आबंध एंथैल्पी

आइए हम उनकी चर्चा द्विपरमाणुक एवं बहुपरमाणुक अणुओं के संदर्भ में करें।

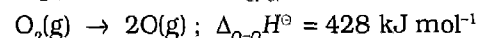
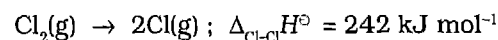
द्विपरमाणुक अणु : में निम्नलिखित प्रक्रिया पर विचार करें एक मोल डाइहाइड्रोजन में विद्यमान सभी आबंध टूटते हैं–

$$H_2(g) \rightarrow 2H(g); \ \Delta_{H-H} H^\ominus = 435.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

इस प्रक्रिया में होने वाला एंथैल्पी-परिवर्तन H – H आबंध की आबंध वियोजन एंथैल्पी (Bond Dissociation Enthalpy) है।

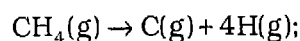
आबंध वियोजन एंथैल्पी उस प्रक्रिया में होने वाला एंथैल्पी-परिवर्तन है, जिसमें किसी गैसीय सहसंयोजक यौगिक के एक मोल आबंध टूटकर गैसीय उत्पाद बनें।

ध्यान दें कि यह एंथैल्पी-परिवर्तन और डाइहाड्रोजन की परमाणवीकरण एंथैल्पी एक समान हैं। अन्य सभी द्विपरमाणुक अणुओं के लिए भी यह सत्य है। उदाहरणार्थ–

$$Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g); \ \Delta_{Cl-Cl} H^\ominus = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$O_2(g) \rightarrow 2O(g); \ \Delta_{O=O} H^\ominus = 428 \text{ kJ mol}^{-1}$$

बहुपरमाणुक अणु में आबंध वियोजन ऊर्जा का मान एक अणु में भिन्न बंधों के लिए भिन्न होता है।

बहुपरमाणुक अणु (Polyatomic Molecules) : हम एक बहुपरमाणुक अणु (जैसे– CH_4) पर विचार करते हैं। इसके परमाणवीयकरण के लिए ऊष्मरासायनिक अभिक्रिया इस प्रकार दी जाती है–

$$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g);$$

$$\Delta_a H^\ominus = 1665 \text{ kJ mol}^{-1}$$

मैथेन में चारों C-H आबंध समान हैं। इसलिए मैथेन अणु में सभी C-H आबंधों की आबंध-दूरी एवं आबंध-ऊर्जा भी एक समान है, तथापि प्रत्येक C-H आबंध को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा भिन्न-भिन्न हैं, जो नीचे दी गई हैं–

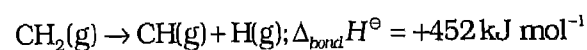
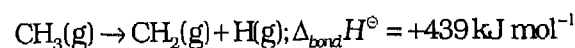
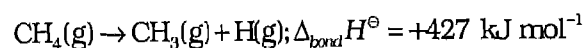
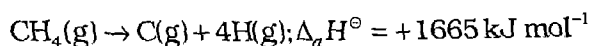
$$CH_4(g) \rightarrow CH_3(g) + H(g); \Delta_{bond} H^\ominus = +427 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$CH_3(g) \rightarrow CH_2(g) + H(g); \Delta_{bond} H^\ominus = +439 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$CH_2(g) \rightarrow CH(g) + H(g); \Delta_{bond} H^\ominus = +452 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$CH(g) \rightarrow C(g) + H(g); \Delta_{bond} H^\ominus = +347 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अत:

$$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g); \Delta_a H^{\ominus} = +1665\, kJ\, mol^{-1}$$

अब हम CH_4 में C-H **बंध की औसत आबंध एंथैल्पी** परिभाषित करते हैं–

$$CH_4 = ¼(\Delta_a H^{\ominus}) = ¼\,(1665\, kJ\, mol^{-1})$$
$$= 416\ kJ\ mol^{-1}$$

हम देखते हैं कि मैथेन में C-H बंध की औसत आबंध एंथैल्पी 416 KJ/mol है। यह पाया गया कि विभिन्न यौगिकों, जैसे– CH_3CH_2Cl, CH_3NO_2 आदि में C-H बंध का औसत आबंध एंथैल्पी मान एक-दूसरे से थोड़ा भिन्न होता है।* परंतु इन मानों में अधिक अंतर नहीं होता। हेस के नियम का उपयोग कर के आबंध एंथैल्पी की गणना की जा सकती है। कुछ एकल और बहुआबंधों की एंथैल्पी सारणी 6.3 में उपलब्ध है। अभिक्रिया एंथैल्पी बहुत महत्त्वपूर्ण होती है, क्योंकि यह पुराने आबंधों के टूटने एवं नए आबंधों के बनने के कारण ही उत्पन्न होती है। यदि हमें विभिन्न आबंध एंथैल्पियाँ ज्ञात हों तो गैसीय अवस्था में किसी भी अभिक्रिया की एंथैल्पी ज्ञात की जा सकती है। गैसीय अवस्था में अभिक्रिया की मानक एंथैल्पी $\Delta_r H^{\ominus}$ उत्पादों एवं अभिकारकों की आबंध एंथैल्पियों से इस प्रकार संबंधित होती है–

$$\Delta_r H^{\ominus} = \sum \text{आबंध एंथैल्पी}_{\text{अभिकारक}} - \sum \text{आबंध एंथैल्पी}_{\text{उत्पाद}} \quad (6.17)^{**}$$

यह संबंध उस समय विशेष उपयोगी होता है, जब $\Delta_f H^{\ominus}$ का मान ज्ञात न हो। किसी अभिक्रिया का कुल एंथैल्पी-परिवर्तन उस अभिक्रिया में अभिकारक अणुओं के सभी आबंधों को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा एवं उत्पादों के अणुओं के सभी आबंधों को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा का अंतर होता है। ध्यान रहे कि यह संबंध लगभग सही है। यह उसी समय लागू होगा, जब अभिक्रिया में सभी पदार्थ (अभिकारक एवं उत्पाद) गैसीय अवस्था में हों।

सारणी 6.3 (क) कुछ एकल आबंधों के औसत एंथैल्पी मान ($kJ\ mol^{-1}$ में)

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
436	414	389	464	569	293	318	339	431	368	297	H
	347	293	351	439	289	264	259	330	276	238	C
		159	201	272	-	209	-	201	243	-	N
			138	184	368	351	-	205	-	201	O
				159	540	490	327	255	197	-	F
					176	213	226	360	289	213	Si
						213	230	331	272	213	P
							213	251	213	-	S
								243	218	209	Cl
									192	180	Br
										151	I

सारणी 6.3 (ख) कुछ औसत बहुआबंध एंथैल्पी मान ($kJ\ mol^{-1}$ में)

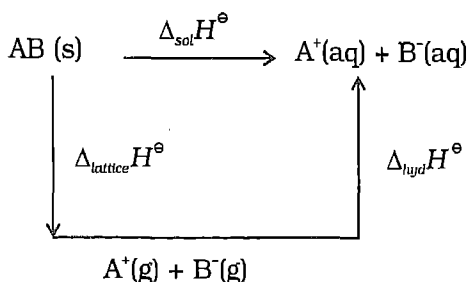
N = N	418	C = C	611	O = O 498
N ≡ N	946	C ≡ C	837	
C = N	615	C = O	741	
C ≡ N	891	C ≡ O	1070	

* *नोट करें– आबंध वियोजन एंथैल्पी तथा औसत आबंध एंथैल्पी के लिए समान चिह्न का प्रयोग किया जाता है।*

** *यदि हम आबंध विरचन एंथैल्पी ($\Delta_f H^{\ominus}_{bond}$) का प्रयोग करें, जो गैसीय परमाणुओं द्वारा किसी प्रकार के एक मोल आबंधा बनने का एंथैल्पी-परिवर्तन हो, तब* $\Delta_r H^{\ominus} = \sum \Delta_f H^{\ominus}_{\text{उत्पाद के आबंध}} - \sum \Delta_f H^{\ominus}_{\text{अभिकारकों के आबंध}}$

(घ) विलयन-एंथैल्पी $\Delta_{Sol} H^{\ominus}$

किसी पदार्थ की विलयन-एंथैल्पी वह एंथैल्पी-परिवर्तन है, जो इसके एक मोल को विलायक की निर्दिष्ट मात्रा में घोलने पर होता है। अनंत तनुता पर विलयन-एंथैल्पी वह एंथैल्पी-परिवर्तन है, जब पदार्थ को विलायक की अनंत मात्रा में घोला जाता है, जबकि आयनों के (या विलेय के अणुओं के) मध्य अन्योन्य क्रिया नगण्य हो।

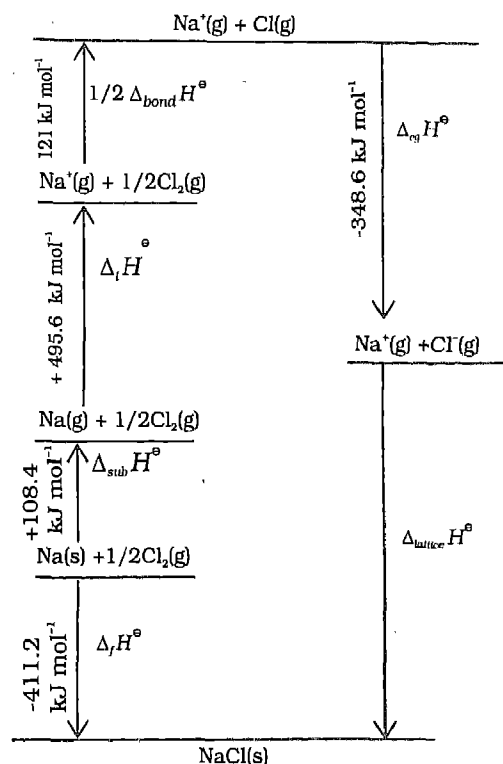
जब एक आयनिक यौगिक को विलायक में घोला जाता है, तब इसके आयन क्रिस्टल जालक में अपनी नियमित स्थिति को छोड़ देते हैं। तब ये विलयन में अधिक स्वतंत्र होते हैं, परंतु उसी समय इन आयनों का विलायकीकरण (विलायक जल में जलीयकरण) भी होता है। इसे एक आयनिक यौगिक AB (s) के लिए आरेखीय रूप में दर्शाया गया है।

अत: जल में AB(s) की विलयन एंथैल्पी $\Delta_{sol}H$ एवं जलीयकरण एंथैल्पी, $\Delta_{hyd}H$ के मानों द्वारा इस प्रकार ज्ञात की जा सकती है–

$$\Delta_{sol}H = \Delta_{lattice}H + \Delta_{hyd}H$$

अधिकांश आयनिक यौगिकों के लिए $\Delta_{sol}H$ धनात्मक होता है। इसीलिए अधिकांश यौगिकों की जल में विलेयता ताप बढ़ाने पर बढ़ती है। यदि जालक एंथैल्पी बहुत ज्यादा है, तो यौगिक का विलयन नहीं बनता है। बहुत से फ्लुओराइड क्लोराइडों की अपेक्षा कम विलेय क्यों होते हैं? एंथैल्पी परिवर्तनों के अनुमान आबंध ऊर्जाओं (एंथैल्पियों) एवं जालक ऊर्जाओं (एंथैल्पियों) की सारणियों के उपयोग द्वारा किए जा सकते हैं।

जालक एंथैल्पी

एक आयनिक यौगिक की जालक एंथैल्पी वह एंथैल्पी परिवर्तन है, जब एक मोल आयनिक यौगिक गैसीय अवस्था में अपने आयनों में वियोजित होता है।

चूँकि जालक एंथैल्पी को प्रयोगों द्वारा सीधे ज्ञात करना असंभव है, अत: हम एक परोक्ष विधि का उपयोग करते हैं, जहाँ एक एंथैल्पी आरेख बनाते हैं। उसे **बॉर्न-हेबर चक्र** (Born-Haber cycle) कहा जाता है (चित्र 6.9)।

चित्र 6.9 NaCl की जालक एंथैल्पी के लिए एंथैल्पी आरेख

आइए, हम निम्नलिखित पदों में Na^+Cl^- की जालक एंथैल्पी की गणना करते हैं–

1. $Na(s) \rightarrow Na(g)$ सोडियम धातु का ऊर्ध्वपातन, $\Delta_{sub}H^{\ominus} = 108.4\ kJmol^{-1}$
2. $Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^{-1}(g)$ सोडियम परमाणु का आयनीकरण एंथैल्पी

   $\Delta_i H^{\ominus} = 496\ kJmol^{-1}$
3. $\frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Cl(g)$ क्लोरीन का वियोजन। इस अभिक्रिया की एंथैल्पी आबंध वियोजन एंथैल्पी की आधी है।

   $\frac{1}{2}\Delta_{bond}H^{\ominus} = 121\ kJ\ mol^{-1}$
4. $Cl(g) + e^{-1}(g) \rightarrow Cl(g)$ क्लोरीन परमाणुओं द्वारा ग्राह्य इलेक्ट्रॉन लब्धि। इस प्रक्रिया में इलेक्टॉन लब्धि एंथैल्पी

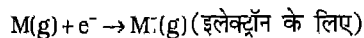
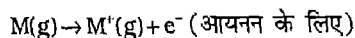
$\Delta_{eg}H^{\ominus} = 348.6\,\text{kJ mol}^{-1}$

आपने एकक 3 में आयनन एंथैल्पी तथा इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी के बारे में पढ़ा है। वास्तव में ये पद ऊष्मागतिकी से ही लिये गए हैं। पहले इन पदों की जगह आयनन ऊर्जा एवं इलेक्ट्रॉन बंधुता पदों का प्रयोग किया जाता था। (बॉक्स देखिए)

आयनन ऊर्जा एवं इलेक्ट्रॉनबंधुता

आयनन ऊर्जा एवं इलेक्ट्रॉनबंधुता पदों को परम शून्य तापमान पर परिभाषित किया गाया है। किसी अन्य तापमान पर इनका मान अभिकारकों तथा उत्पादों की ऊष्माधारिता की सहायता से परिकलित किया जा सकता है। निम्नलिखित अभिक्रिया में

$M(g) \rightarrow M^{+}(g) + e^{-}$ (आयनन के लिए)

$M(g) + e^{-} \rightarrow M^{-}(g)$ (इलेक्ट्रॉन के लिए)

तापमान T पर एंथैल्पी परिवर्तन नीचे लिखे समीकरण की सहायता से परिकलित किया जा सकता है–

$$\Delta_r H^{\ominus}(T) = \Delta_r H^{\ominus}(O) + \int_0^T \Delta_r C_P^{\ominus} dT$$

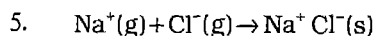
उपरोक्त अभिक्रियाओं में भाग ले रहे प्रत्येक पदार्थ की ऊष्माधारिता $C_p, 5/2R$ $(C_v, 3/2R)$ है। इसलिए

$\Delta_r C_P^{\ominus} = +5/2R$ (आयनन के लिए)

$\Delta_r C_P^{\ominus} = -5/2R$ (इलेक्ट्रॉन लब्धता के लिए)

इस प्रकार

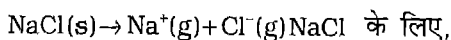
$\Delta_r H^{\ominus}$ (आयनन एंथैल्पी) $= E_0$ (आयनन ऊर्जा) $+5/2RT$ $\Delta_r H^{\ominus} = -A$ (इण्लेक्ट्रॉनबंधुता) $-5/2RT$

5. $Na^{+}(g) + Cl^{-}(g) \rightarrow Na^{+}Cl^{-}(s)$

इन विभिन्न पदों का क्रम चित्र 6.9 में दर्शाया गया है। इस क्रम को 'बॉर्न-हेबर चक्र' कहते हैं। इस चक्र का महत्त्व यह है कि इस पूरे चक्र में एंथैल्पी-परिवर्तन शून्य होता है।

हेस नियम के अनुसार

$\Delta_{lattice}H^{\ominus} = 411.2 + 108.4 + 121 + 496 - 348.6$

$\Delta_{lattice}H^{\ominus} = +788\,\text{kJ}$

$NaCl(s) \rightarrow Na^{+}(g) + Cl^{-}(g)$ NaCl के लिए,

इस प्रक्रिया के लिए आंतरिक ऊर्जा इससे $2RT$ कम होगी (क्योंकि $\Delta n_g = 2$), जो + 783 kJ mol^{-1}. के बराबर होगी।

अब हम इस जालक एंथैल्पी के मान की सहायता से विलयन एंथैल्पी का परिकलन कर सकते हैं।

$$\Delta_{sol}H^{\ominus} = \Delta_{lattice}H^{\ominus} + \Delta_{hyd}H^{\ominus}$$

NaCl(s) के एक मोल के लिए जालक एंथैल्पी $\Delta_{lattice}H^{\ominus} = -784\,\text{kJ mol}^{-1}$ (संदर्भ-पुस्तक से)

$$\therefore\ \Delta_{sol}H^{\ominus} = 788\,\text{kJ mol}^{-1} - 784\,\text{kJ mol}^{-1} = +4\,\text{kJ mol}^{-1}$$

इस प्रकार NaCl(s) की विलय-प्रक्रिया में बहुत कम ऊर्जा-परिवर्तन होता है।

6.6 स्वत:प्रवर्तिता

ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम हमें किसी निकाय द्वारा अवशोषित ऊष्मा एवं उस पर अथवा उसके द्वारा किए गए कार्य में संबंध बताता है। यह ऊष्मा के प्रवाह की दिशा पर कोई प्रतिबंध नहीं लगाता है, बल्कि ऊष्मा का प्रवाह उच्च ताप से निम्न ताप की ओर एकदिशीय होता है। वास्तव में प्राकृतिक रूप से होनेवाले सभी रासायनिक या भौतिक प्रक्रम एक ही दिशा की ओर जिसमें साम्य स्थापित हो, स्वत:प्रवर्तित होंगे। उदाहरण के लिए– एक गैस का उपलब्ध स्थान को भरने के लिए प्रसरण, कार्बन का ऑक्सीजन में जलकर कार्बन डाइऑक्साइड बनना आदि।

परंतु ऊष्मा ठंडी वस्तु से गरम वस्तु की ओर स्वत: नहीं बहेगी। एक पात्र में रखी गैस किसी कोने में स्वत: संकुचित नहीं होगी या कार्बन डाइऑक्साइड स्वत: कार्बन और ऑक्सीजन में परिवर्तित नहीं होगी। इसी प्रकार के अन्य स्वत:प्रक्रम एकदिशीय परिवर्तन दर्शाते हैं। अब प्रश्न उठता है कि स्वत: होनेवाले परिवर्तनों के लिए प्रेरक बल (Driving Force) क्या है? एक स्वत: प्रक्रम की दिशा कैसे निर्धारित होती है? इस खंड में हम इन प्रक्रमों के लिए मापदंड निर्धारित करेंगे कि ये संभव हो सकते हैं या नहीं।

पहले हमें समझना चाहिए कि स्वत:प्रवर्तित प्रक्रम क्या है? आप सामान्य रूप से सोच सकते हैं कि स्वत:प्रवर्तित रासायनिक अभिक्रिया वह है, जो अभिकारकों के संपर्क से तुरंत ही होने लगती है। हम ऑक्सीजन एवं हाइड्रोजन के संयोग की स्थिति को लेते हैं। इन गैसों को कमरे के ताप पर मिश्रित करके अनेक वर्षों तक बिना किसी उल्लेखनीय परिवर्तन के रखा जा सकता है। यद्यपि इनके मध्य अभिक्रिया हो रही है, परंतु बहुत ही धीमी गति से। इसे तब भी 'स्वत:प्रवर्तित अभिक्रिया' ही कहते हैं। अत: स्वत:प्रवर्तित प्रक्रम का अर्थ है किसी बाह्य साधन (Agency) की बिना सहायता के किसी

प्रक्रम के होने की प्रवृत्ति होना। यद्यपि इससे अभिक्रिया या प्रक्रम के होने की दर का पता नहीं चलता है। स्वत:प्रवर्तित प्रक्रमों के दूसरे पहलू में हम देखते हैं कि ये स्वत: अपनी दिशा से उत्क्रमित नहीं हो सकते हैं। स्वत:प्रवर्तित प्रक्रमों के लिए हम संक्षेप में कह सकते हैं कि –

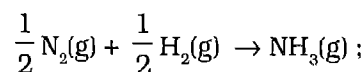
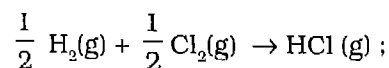
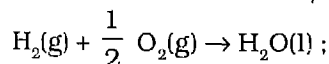
स्वत:प्रवर्तित प्रक्रम एक अनुत्क्रमणीय प्रक्रम होता है। यह किसी बाह्य साधन (Agency) के द्वारा ही उत्क्रमित किया जा सकता है।

(क) क्या एंथैल्पी का कम होना स्वत:प्रवर्तिता की कसौटी है?

यदि हम ऐसी घटनाओं जैसे – पहाड़ी से जल गिरने या जमीन पर पत्थर गिरने की प्रक्रियाओं पर विचार करें, तब देखेंगे कि प्रक्रम की दिशा में निकाय की स्थितिज ऊर्जा में कमी होती है। इस प्रकार हम कह सकते हैं कि एक रासायनिक अभिक्रिया उस दिशा में स्वत:प्रवर्तित होगी, जिस दिशा में ऊर्जा में कमी हो, जैसा ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं में होता है।

उदाहरण के लिए–

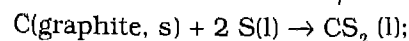
$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow NH_3(g);$$
$$\Delta_r H^\ominus = -46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

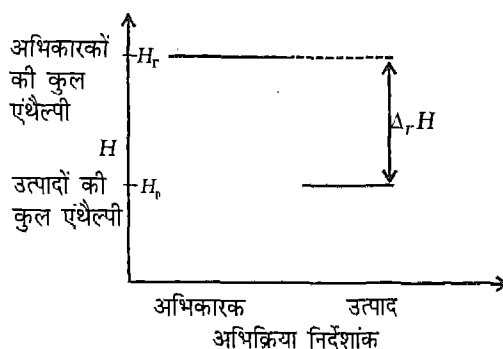
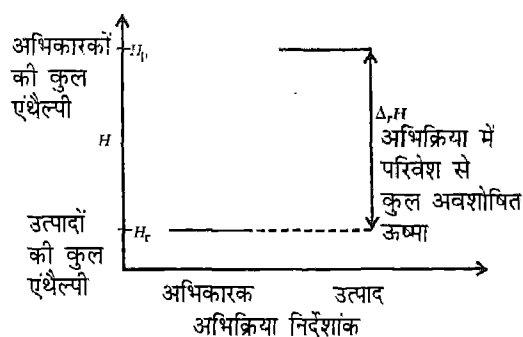
$$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow HCl(g);$$
$$\Delta_r H^\ominus = -92.32 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l);$$
$$\Delta_r H^\ominus = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

किसी भी ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया के लिए अभिकारकों से उत्पादों के बनने पर एंथैल्पी में आई कमी को एक एंथैल्पी आरेख (चित्र 6.10 (क)) से दर्शाया जा सकता है।

अब तक प्राप्त प्रमाणों के आधार पर हम यह अवधारणा बना सकते हैं कि किसी रासायनिक अभिक्रिया के लिए एंथैल्पी में आई कमी उसका प्रेरक बल (Driving force) है।

अब हम निम्नलिखित अभिक्रियाओं पर विचार करते हैं–

$$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g);$$
$$\Delta_r H = +33.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C(\text{graphite, s}) + 2\,S(l) \rightarrow CS_2(l);$$
$$\Delta_r H^\ominus\ +128.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

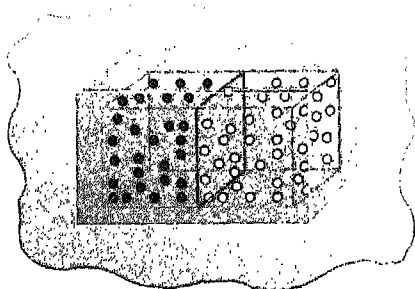
ये अभिक्रियाएँ स्वत:प्रर्वतित प्रक्रम एवं ऊष्माशोषी हैं। एंथैल्पी में वृद्धि को एक एंथैल्पी-आरेख द्वारा दर्शाया गया है (चित्र 6.10 (ख)

चित्र 6.10 (क) ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया के लिए एंथैल्पी-आरेख

चित्र 6.10 (ख) ऊष्माशोषी अभिक्रिया के लिए एंथैल्पी–आरेख

इन उदाहरणों से यह स्पष्ट होता है कि एंथैल्पी में कमी स्वत:प्रवर्तिता के लिए एक प्रतिसहायक कारक है, परंतु यह सभी प्रक्रमों के लिए सत्य नहीं है।

(ख) एंट्रोपी एवं स्वत:प्रवर्तिता

एक स्वत:प्रवर्तिता प्रक्रम दी गई दिशा में कैसे प्रेरित होती है? आइए, हम एक ऐसी स्थिति का अध्ययन करें, जिसमें $\Delta H = 0$, अर्थात् एंथैल्पी में कोई परिवर्तन नहीं है, फिर भी अभिक्रिया या प्रक्रम स्वत:प्रेरित है।

हम एक बंद पात्र जो परिवेश से विलगित (Isolated) है, में दो गैसों को विसरित करते हैं, जैसा चित्र 6.11 में दर्शाया गया है।

दो गैसें A एवं B, जिन्हें क्रमश: काले एवं श्वेत बिंदुओं से दर्शाया गया है तथा एक विभाजक से पृथक् किया गया है (चित्र 6.11 क)। जब विभाजक हटाया जाता है (चित्र 6.11 ख), तब गैसें आपस में विसरित होने लगती हैं। कुछ समय पश्चात् विसरण पूर्ण हो जाता है।

(क)

(ख)

चित्र 6.11 दो गैसों का विसरण

अब हम इस प्रक्रम का अध्ययन करते हैं। विसरण से पूर्व यदि हम बाईं ओर के हिस्से से गैस के अणुओं को निकालते, तो निश्चित रूप से ये गैस A के होंगे। इसी प्रकार यदि हम दाईं ओर के हिस्से से अणु निकालते, तो ये गैस B के अणु होंगे। परंतु यदि विभाजक हटाने के बाद अणु निकाले जाएँ, तो हम निश्चित तौर पर नहीं कह सकते हैं कि निकाला गया अणु गैस A का है या गैस B का। हम कह सकते हैं कि निकाय कम प्रागुक्त या अधिक अव्यवस्थित हो गया है।

अब हम दूसरी अवधारणा बनाते हैं: एक विलगित निकाय में निकाय की ऊर्जा में हमेशा अधिक अव्यवस्थित होने की प्रवृत्ति होती है। यह स्वतःप्रवर्तिता की एक कसौटी हो सकती है।

यहाँ हम एक अन्य ऊष्मागतिकी फलन की बात करते हैं, जिसे **'एंट्रोपी S'** कहते हैं। उपरोक्त अव्यवस्था एंट्रोपी की अभिव्यक्ति है। एक मानसिक दृश्य बनाने के लिए एक व्यक्ति सोच सकता है कि एंट्रोपी किसी निकाय में अव्यवस्था का मापन है। एक विलगित निकाय में जितनी अधिक अव्यवस्था होगी, उतनी ही अधिक उसकी एंट्रोपी होगी। जहाँ तक एक रासायनिक अभिक्रिया का प्रश्न है, एंट्रोपी परिवर्तन परमाणुओं अथवा आयनों के एक पैटर्न (अभिकारक) में से दूसरे (उत्पाद) में पुनः व्यवस्थित होना है। यदि उत्पादों की संरचना क्रियाकारकों की संरचना से अधिक अव्यवस्थित होगी, तो एंट्रोपी में परिणामतः वृद्धि होगी। एक रासायनिक अभिक्रिया में एंट्रोपी में गुणात्मक परिवर्तन अभिक्रिया में प्रयुक्त पदार्थों की संरचना के आधार पर अनुमानित किया जाता है। संरचना में नियमितता के घटने का अर्थ है एंट्रोपी का बढ़ना। एक पदार्थ के लिए ठोस अवस्था न्यूनतम एंट्रोपी (सर्वाधिक नियमित) की अवस्था है, जबकि गैस अवस्था अधिकतम एंट्रोपी की अवस्था है।

अब हम एंट्रोपी को मात्रात्मक (Quantify) रूप देते हैं। अणुओं में ऊर्जा के वितरण से अव्यवस्था की गणना करने के लिए एक विधि सांख्यिकी है, जो इस पुस्तक की सीमा से परे हैं। दूसरी विधि इस अभिक्रिया में होने वाले ऊष्मा-परिवर्तनों से जोड़ने की विधि है, जो एंट्रोपी को ऊष्मागतिकी फलन बनाती है। अन्य ऊष्मागतिकी फलनों, जैसे–आंतरिक ऊर्जा U या एंथैल्पी H की तरह एंट्रोपी भी एक ऊष्मागतिकी अवस्था फलन है। वह ΔS प्रक्रिया के पथ पर निर्भर नहीं होता।

जब भी किसी निकाय को ऊष्मा दी जाती है, तब यह आणविक गति को बढ़ाकर निकाय की अव्यवस्था बढ़ा देती है। **इस प्रकार ऊष्मा (q) निकाय में अव्यवस्था बढ़ाने का प्रभाव रखती है।** क्या हम ΔS को q से संबंधित सकते हैं? अनुभव दर्शाता है कि ऊर्जा का वितरण उस ताप पर निर्भर करता है, जिसपर ऊष्मा दी जाती है। एक उच्च ताप के निकाय में निम्न ताप के निकाय की तुलना में अधिक अव्यवस्था होती है। अतः किसी निकाय का ताप उसके कणों की अनियमित गति का मापन है। निम्न ताप पर किसी निकाय को दी गई ऊष्मा उसी निकाय को उच्च ताप पर दी गई उतनी ही ऊष्मा की तुलना में अधिक अव्यवस्था का कारण बनती है। इससे पता चलता है कि एंट्रोपी परिवर्तन ताप के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

उत्क्रमणीय प्रक्रमों के लिए हम ΔS को q एवं ताप T से इस प्रकार संबंधित कर सकते हैं:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad (6.18)$$

किसी स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम के लिए निकाय एवं परिवेश का कुल एंट्रोपी परिवर्तन (ΔS_{total}) निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिया जा सकता है।

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{system} + \Delta S_{surr} > 0 \quad (6.19)$$

जब एक निकाय साम्यावस्था में हो, तो एंट्रोपी अधिकतम होती है एवं एंट्रोपी में परिवर्तन $\Delta S = 0$ है।

हम कह सकते हैं कि एक स्वतःप्रवर्तित प्रक्रम की एंट्रोपी में वृद्धि तब तक होती रहती है, जब तक यह अधिकतम

न हो जाए साम्यावस्था पर एंट्रोपी में परिवर्तन शून्य होता है। चूँकि एंट्रोपी एक अवस्था गुण है, अत: एक उत्क्रमणीय प्रक्रम के दौरान हम एंट्रोपी-परिवर्तन की गणना निम्नलिखित समीकरण से हम कर सकते हैं–

$$\Delta S_{sys} = \frac{q_{sys,rev}}{T}$$

हम जानते हैं कि समतापीय परिस्थितियों में उत्क्रमणीय एवं अनुत्क्रमणीय–दोनों प्रक्रमों के लिए $\Delta U = 0$ होता है, परंतु ΔS_{total} अर्थात् $(\Delta S_{sys} + \Delta S_{surr})$ अनुत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए शून्य नहीं है। इस प्रकार ΔU, अनुत्क्रमणीय एवं उत्क्रमणीय प्रक्रम में विभेद नहीं करती है, जबकि ΔS विभेद करती है।

उदाहरण 6.9

बताइए कि निम्नलिखित में से किसमें एंट्रोपी बढ़ती / घटती है–

(i) एक द्रव का ठोस अवस्था में परिवर्तन होता है।

(ii) एक क्रिस्टलीय ठोस का ताप 0 K से 115 K तक बढ़ाया जाता है।

(iii) $2NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$

हल

(i) ठोस अवस्था में परिवर्तन होने के बाद अणु व्यवस्थित अवस्था प्राप्त करते हैं, अतः एंट्रोपी घटती है।

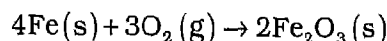
(ii) ताप 0 K पर सभी अणु स्थिर होते हैं। अत: एंट्रोपी न्यूनतम होती है। यदि ताप 115 K तक बढ़ाया जाए, तब अणु गति करना आरंभ कर देते हैं एवं अपनी साम्यावस्था से दोलन करते हैं और निकाय अधिक अव्यवस्थित हो जाता है। अत: एंट्रोपी बढ़ जाती है।

(iii) अभिकारक $NaHCO_3$ ठोस है एवं इसकी एंट्रोपी कम है। उत्पादों में एक ठोस और दो गैसें हैं। अत: उत्पाद उच्च एंट्रोपी की स्थिति का प्रतिनिधित्व करते हैं।

(iv) यहाँ एक अणु दो परमाणु देता है, अर्थात् कणों की संख्या बढ़ती है, जो अधिक अव्यवस्था की ओर ले जाती है। H परमाणुओं के दो मोल हाइड्रोजन अणु के एक मोल की तुलना में अधिक एंट्रोपी रखते हैं।

उदाहरण 6.10

लोहे के ऑक्सीकरण

$$4Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s)$$

एंट्रोपी परिवर्तन $-549.4\ JK^{-1}\ mol^{-1}$ है (298 K ताप पर)

इस अभिक्रिया में एंट्रोपी परिवर्तन ऋणात्मक होने के उपरांत भी अभिक्रिया स्वत: क्यों है?

(इस अभिक्रिया के लिए
$\Delta_r H^{\ominus} = -1648 \times 10^3\ J\ mol^{-1}$)

हल

एक अभिक्रिया की स्वतःप्रवर्तिता

$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$ के आधार पर होती है। ΔS_{surr} की गणना करने के लिए हमें परिवेश द्वारा अवशोषित ऊष्मा पर विचार करना होगा, जो $-\Delta_r H^{\ominus}$ के तुल्य है। T ताप पर परिवेश की एंट्रोपी में परिवर्तन है

$$\Delta S_{surr} = \frac{-\Delta_r H^{\ominus}}{T} \quad \text{(स्थिर दाब पर)}$$

$$= -\frac{(-1648 \times 10^3\ J mol^{-1})}{298 K}$$

$$= 5530\ JK^{-1} mol^{-1}$$

अत: अभिक्रिया के लिए कुल एंट्रोपी-परिवर्तन

$$\Delta_r S_{total} = 5530\ JK^{-1} mol^{-1} + (-549.4\ JK^{-1} mol^{-1})$$

$$= 4980.6\ JK^{-1} mol^{-1}$$

इससे प्रकट होता है कि अभिक्रिया स्वतःप्रवर्तित है।

(ग) गिब्ज़ ऊर्जा एवं स्वतःप्रवर्तिता

हम देख चुके हैं कि किसी निकाय के लिए एंट्रोपी में कुल परिवर्तन ΔS_{total} किसी प्रक्रम की स्वतःप्रवर्तिता का निर्णय करता है। परंतु अधिकांश रासायनिक अभिक्रियाएँ बंद निकाय या खुले निकाय की श्रेणी में आती हैं। अत: अधिकांश अभिक्रियाओं में एंट्रोपी एवं एंथैल्पी – दोनों में परिवर्तन आते हैं। पूर्व खंड में की गई विवेचना से यह स्पष्ट है कि न तो केवल एंथैल्पी में कमी और न ही एंट्रोपी में वृद्धि स्वत: प्रक्रमों की दिशा निर्धारित कर सकती है।

इस प्रयोजन हेतु हम एक नए ऊष्मागतिकी फलन गिब्ज़ ऊर्जा या गिब्ज़ फलन G को इस प्रकार परिभाषित करते हैं–

$$G = H - TS \qquad (6.20)$$

गिब्ज़ ऊर्जा, G एक विस्तीर्ण एवं अवस्था गुण है।

निकाय की गिब्ज़ ऊर्जा में परिवर्तन ΔG_{sys} को इस प्रकार लिखा जा सकता है–

$$\Delta G_{sys} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} - S_{sys}\Delta T$$

स्थिर ताप पर $\Delta T = 0$

$$\therefore \Delta G_{sys} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys}$$

सामान्यतया पादांक (subscript) निकाय को छोड़ते हुए समीकरण को इस प्रकार लिखते हैं–

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (6.21)$$

इस प्रकार गिब्ज़ ऊर्जा में परिवर्तन = एंथैल्पी में परिवर्तन – तापमान × एंट्रोपी में परिवर्तन यह समीकरण 'गिब्ज़ समीकरण' के रूप में जाना जाता है, जो रसायन शास्त्र के अति महत्त्वपूर्ण समीकरणों में से एक है। यहाँ हमने स्वत:प्रवर्तिता के लिए दोनों पदों को साथ-साथ लिया है : ऊर्जा (ΔH के पदों में) एवं एंट्रोपी ΔS (अव्यवस्था का मापन)। जैसा पूर्व में बताया गया है। विमीय आधार पर विश्लेषण करने पर हम पाते हैं कि ΔG की इकाई ऊर्जा की इकाई होती है, क्योंकि ΔH एवं TΔS दोनों ऊर्जा पद हैं [चूँकि TΔS = (K) (J/K) = J]

अब हम विचार करते हैं कि ΔG किस प्रकार अभिक्रिया की स्वत:प्रवर्तिता से संबंधित है।

हम जानते हैं कि $\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$

यदि निकाय, परिवेश के साथ तापीय साम्य में है, तो परिवेश का ताप, निकाय के ताप के समान ही होगा। अत: परिवेश की एंथैल्पी में वृद्धि निकाय की एंथैल्पी में कमी के तुल्य होगी।

अत : परिवेश की एंट्रोपी में परिवर्तन

$$\Delta S_{surr} = \frac{\Delta H_{surr}}{T} = -\frac{\Delta H_{sys}}{T}$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \left(-\frac{\Delta H_{sys}}{T}\right)$$

उपरोक्त समीकरण को पुन: व्यवस्थित करने पर

$$T\Delta S_{total} = T\Delta S_{sys} - \Delta H_{sys}$$

स्वत: प्रक्रम के लिए $\Delta S_{total} > 0$ अत:

$$-\left(\Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys}\right) > 0$$

समीकरण 6.21 का उपयोग करने पर उपरोक्त समीकरण इस प्रकार लिखी जा सकती है–

$$-\Delta G > 0$$

$$\therefore \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \qquad (6.22)$$

ΔH_{sys} अभिक्रिया की एंथैल्पी में परिवर्तन है TΔS वह ऊर्जा है, जो उपयोगी कार्य के लिए उपलब्ध नहीं है। इस प्रकार ΔG उपयोगी कार्य के लिए नेट ऊर्जा है एवं इस प्रकार 'मुक्त ऊर्जा' का मापन है। इस कारण इसे अभिक्रिया की मुक्त ऊर्जा भी कहा जाता है।

ΔG स्थिर दाब एवं ताप पर स्वत:प्रवर्तिता की कसौटी है।

(i) यदि ΔG ऋणात्मक (< 0) है, तब प्रक्रम स्वत: प्रवर्तित होता है।

(ii) यदि ΔG धनात्मक (> 0) तब प्रक्रम अस्वत: प्रवर्तित होगा।

टिप्पणी– यदि अभिक्रिया के लिए एंथैल्पी परिवर्तन धनात्मक हो एवं एंट्रोपी परिवर्तन भी धनात्मक हो, तो अभिक्रिया तभी स्वत: होगी, जब TΔS का मान ΔH के मान से अधिक हो जाए। यह दो प्रकार से हो सकता है–
(क) धनात्मक एंट्रोपी परिवर्तन कम हो, तो इस स्थिति में T अधिक होना चाहिए। (ख) धनात्मक एंट्रोपी परिवर्तन अधिक हो, तो इस स्थिति में T कम होना चाहिए। पहले वाला कारण यह बताता है कि अधिकांश अभिक्रियाएँ क्यों उच्च ताप पर संपादित की जाती हैं। सारणी 6.4 में अभिक्रियाओं की स्वत: प्रवर्तिता पर ताप के प्रभाव को संक्षेपित (Summarise) किया गया है।

6.7 गिब्ज़ ऊर्जा-परिवर्तन एवं साम्यावस्था

हम देख चुके हैं कि इस प्रकार मुक्त ऊर्जा का चिह्न एवं परिमाण-अभिक्रिया के बारे में निम्नलिखित जानकारी देता है-

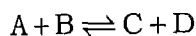
(i) रासायनिक अभिक्रिया की स्वत:प्रवर्तिता का पूर्वानुमान।

(ii) रासायनिक अभिक्रिया से प्राप्त हो सकने वाले उपयोगी कार्य का पूर्वानुमान।

अब तक हम अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाओं में मुक्त ऊर्जा परिवर्तनों पर विचार कर चुके हैं। अब हम उत्क्रमणीय अभिक्रियाओं में मुक्त ऊर्जा-परिवर्तन की जाँच करते हैं।

'उत्क्रमणीयता' में ऊष्मागतिकी एक विशेष परिस्थिति है, जिसमें एक प्रक्रम को इस प्रकार किया जाता है कि निकाय हमेशा अपने परिवेश से पूर्णत: साम्य में रहे। रासायनिक अभिक्रियाओं के संदर्भ में 'उत्क्रमणीयता' का अर्थ है कि एक रासायनिक अभिक्रिया दोनों दिशाओं में साथ-साथ चल सकती है, जिससे कि साम्य स्थापित हो सके। इससे प्रतीत होता है कि अभिक्रिया दोनों दिशाओं में मुक्त ऊर्जा में कमी के साथ चल सके, जो असंभव प्रतीत होता है। यह तभी संभव है, जब साम्यावस्था में निकाय की मुक्त ऊर्जा न्यूनतम हो। यदि ऐसा नहीं हो, तो निकाय स्वत: ही कम मुक्त ऊर्जा की स्थिति में परिवर्तित हो जाएगा।

अत: साम्य के लिए कसौटी है–

$A + B \rightleftharpoons C + D$

$\Delta_r G = 0$

किसी अभिक्रिया, जिसमें सभी अभिकारक एवं उत्पाद मानक अवस्था में हों, तो गिब्ज़् ऊर्जा $\Delta_r G^\ominus$, साम्यावस्था स्थिरांक से निम्नलिखित समीकरण द्वारा संबंधित होती है–

$0 = \Delta_r G^\ominus + RT \ln K$

अथवा $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$

अथवा $\Delta_r G^\ominus = -2.303\, RT \log K$ (6.23)

हम यह भी जानते हैं कि

$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus = -RT \ln K$ (6.24)

प्रबल ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के लिए $\Delta_r H^\ominus$ का मान अधिक एवं धनात्मक होता है। इन परिस्थितियों में K का मान 1 से बहुत कम होगा एवं अभिक्रिया में अधिक उत्पाद बनाने की प्रवृत्ति नहीं होगी। ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं में $\Delta_r H^\ominus$ का मान अधिक ज्यादा एवं ऋणात्मक होगा तथा $\Delta_r G^\ominus$ का मान अधिक एवं ऋणात्मक संभावित है। इन परिस्थितियों में K का मान 1 से बहुत अधिक होगा। हम प्रबल ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं के लिए उच्च K की आशा कर सकते हैं एवं अभिक्रिया लगभग पूर्ण हो सकती है। $\Delta_r G^\ominus$ का मान $\Delta_r S^\ominus$ के मान पर भी निर्भर करता है। यदि अभिक्रिया में एंट्रॉपी परिवर्तन को भी ध्यान में रखा जाए, तब K का मान या अभिक्रिया की सीमा इस बात से प्रभावित होगी कि $\Delta_r S^\ominus$ का मान धनात्मक या ऋणात्मक है।

समीकरण (6.24) का प्रयोग करने पर

(i) $\Delta H^\ominus$ एवं $\Delta S^\ominus$ के मापन से $\Delta G^\ominus$ का मान अनुमानित करके, किसी भी ताप पर किफायती रूप से उत्पादों की प्राप्ति के लिए K के मान की गणना की जा सकती है।

(ii) यदि प्रयोगशाला में K सीधा ही माप लिया जाए, तो किसी भी अन्य ताप पर $\Delta G^\ominus$ के मान की गणना की जा सकती है।

उदाहरण 6.11

298 K पर ऑक्सीजन के ओज़ोन में रूपांतरण $\frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow O_3(g)$ के लिए $\Delta_r G^\ominus$ के मान की गणना कीजिए। इस अभिक्रिया के लिए K_p का मान 2.47×10^{-29} है।

हल

हम जानते हैं कि $\Delta_r G^\ominus = -2.303\, RT \log K_p$ एवं $R = 8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}$

अत:

$\Delta_r G^\ominus =$

$-2.303\ (8.314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}) \times (298\ K)\ (\log 2.47 \times 10^{-29})$

$= 163000\ J\ mol^{-1}$

$= 163\ kJ\ mol^{-1}$

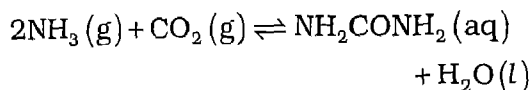
तालिका 6.4 अभिक्रिया की स्वत:प्रवर्तिता पर ताप का प्रभाव

$\Delta_r H^\ominus$	$\Delta_r S^\ominus$	$\Delta_r G^\ominus$	वर्णन*
–	+	–	सभी ताप पर अभिक्रिया स्वत:प्रवर्तित
–	–	– (निम्न ताप पर)	निम्न ताप पर अभिक्रिया स्वत:प्रवर्तित
–	–	+ (उच्च ताप पर)	उच्च ताप पर अभिक्रिया अस्वत:प्रवर्तित
+	+	+ (निम्न ताप पर)	निम्न ताप पर अभिक्रिया अस्वत:प्रवर्तित
+	+	– (उच्च ताप पर)	उच्च ताप पर अभिक्रिया स्वत:प्रवर्तित
+	–	+ (सभी ताप पर)	सभी ताप पर अभिक्रिया अस्वत:प्रवर्तित

** पद निम्न ताप एवं उच्च ताप तुलनात्मक हैं। किसी विशेष अभिक्रिया के लिए उच्च ताप औसत कमरे का ताप भी हो सकता है।*

उदाहरण 6.12

निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए 298 K पर साम्य स्थिरांक का मान ज्ञात कीजिए–

$$2NH_3(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons NH_2CONH_2(aq) + H_2O(l)$$

दिए गए ताप पर मानक गिब्ज़ ऊर्जा $\Delta_r G^\ominus$ का मान $-13.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ है।

हल

हम जानते हैं कि $\log K = \dfrac{-\Delta_r G^\ominus}{2.303RT}$

$$= \frac{(-13.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{2.303(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298\text{K})}$$

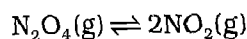
$= 2.38$

$K = \text{antilog } 2.38 = 2.4 \times 10^2$

उदाहरण 6.13

$60^\circ C$ ताप पर डाइनाइट्रोजन टेट्राक्साइड 50% वियोजित होता है। एक वायुमंडलीय दाब एवं इस ताप पर मानक मुक्त ऊर्जा-परिवर्तन की गणना कीजिए।

हल

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

यदि N_2O_4 50% वियोजित होता है, तो दोनों पदार्थों का मोल अंश होगा–

$$x_{N_2O_4} = \frac{1-0.5}{1+0.5}; \; x_{NO_2} = \frac{2\times0.5}{1+0.5}$$

$$p_{N_2O_4} = \frac{0.5}{1.5}\times 1 \text{ atm}, \; p_{NO_2} = \frac{1}{1.5}\times 1 \text{ atm}$$

साम्य स्थिरांक

$$K_p \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{1.5}{(1.5)^2 \, (0.5)}$$

$= 1.33$ atm.

चूँकि

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_p$$

$\Delta_r G^\ominus = (-8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (333 \text{ K}) \times (2.303) \times (0.1239) = -763.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

सारांश

ऊष्मागतिकी रासायनिक एवं भौतिक प्रक्रमों में ऊर्जा-परिवर्तन से संबंध रखती है। यह इन परिवर्तनों का मात्रात्मक अध्ययन करने तथा उपयोगी अनुमान लगाने में हमें सहायता करती है। इन कार्यों के लिए हम ब्रह्मांड को निकाय एवं परिवेश में विभाजित करते हैं। रासायनिक एवं भौतिक प्रक्रम ऊष्मा (q) उत्सर्जन या अवशोषण के साथ होते हैं, जिसका कुछ भाग कार्य (w) में बदला जा सकता है। ये राशियाँ **ऊष्मागतिक के प्रथम नियम** $\Delta U = q + w$ द्वारा संबंधित होती हैं। ΔU प्रारंभिक एवं अंतिम अवस्था पर निर्भर करता है तथा U अवस्था फलन है, जबकि q एवं w पथ पर निर्भर करते हैं तथा अवस्था फलन नहीं है। हम q एवं w के लिए चिह्न परिपाटी का पालन करते हैं, यदि इन्हें निकाय को दिया जाए तो इन्हें धनात्मक चिह्न देते हैं,हम ऊष्मा के एक निकाय से दूसरे निकाय में स्थानांतरण का मापन कर सकते हैं, जिससे ताप में परिवर्तन होता है। तापमान में वृद्धि का मान पदार्थ की ऊष्माधारिता (C) पर निर्भर करता है। अतः अवशोषित या उत्सर्जित ऊष्मा $q = C\Delta T$ होता है। यदि गैस का प्रसरण होता हो, तो कार्य का मापन $W = -p_{ex}\Delta V$ से करते हैं। उत्क्रमणीय प्रक्रम में आयतन के अत्यणु परिवर्तन के लिए $p_{ex} = p$ का मान रख सकते हैं। अतः $W_{rev} = -pdV$ इस अवस्था में हम गैस समीकरण $pV = nRT$ का प्रयोग कर सकते हैं।

स्थिर आयतन पर $w = 0$ तब $\Delta U = q_v$ अर्थात् यह स्थिर आयतन पर स्थानांतरित ऊष्मा है। परंतु रासायनिक अभिक्रियाओं के अध्ययन के लिए हम सामान्यतया स्थिर दाब लेते हैं। हम एक ओर अवस्था-फलन **एंथैल्पी** को परिभाषित करते हैं।

एंथैल्पी-परिवर्तन $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$ का मापन सीधे स्थिर दाब पर ऊष्मा-परिवर्तन से किया जा सकता है, यहाँ $\Delta H = q_p$ है।

एंथैल्पी-परिवर्तनों के कई प्रकार हैं। प्रावस्था परिवर्तन (जैसे–गलन, वाष्पीकरण एवं ऊर्ध्वपातन) सामान्यतया स्थिर ताप पर होते हैं, जिन्हें धनात्मक एंथैल्पी-परिवर्तन से अभिलक्षित किया जाता है। विरचन एंथैल्पी, दहन एंथैल्पी एवं अन्य एंथैल्पियों में परिवर्तन **हेस के नियम** का उपयोग करके ज्ञात किए जा सकते हैं। रासायनिक अभिक्रियाओं में एंथैल्पी-परिवर्तन

$$\Delta_r H = \sum_f \left(a_i \Delta_f H_{\text{products}}\right) - \sum_i \left(b_i \Delta_f H_{\text{reactions}}\right)$$

गैसीय अवस्था में $\Delta_r H^\ominus = \sum$ (अभिकारकों की आबंध ऊर्जा) $-\sum$ (उत्पादों की आबंध ऊर्जा)

ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम रासायनिक अभिक्रिया की दिशा के बारे में हमें निर्देशित नहीं करता, अर्थात् यह नहीं बताता कि रासायनिक अभिक्रिया का प्रेरक बल क्या है। विलगित निकाय के लिए $\Delta U = 0$ है। अत: हम इस कार्य के लिए दूसरा अवस्था-फलन, S, एंट्रोपी परिभाषित करते हैं। **एंट्रोपी** अव्यवस्था का मापन है। एक स्वत: प्रवर्तित प्रक्रम के लिए कुल एंट्रोपी परिवर्तन धनात्मक होता है। एक विलगित निकाय के लिए $\Delta U = 0, \Delta S > 0$ है। अत: एंट्रोपी परिवर्तन स्वत: प्रवर्तित प्रक्रम को विभेदित करता है, जबकि ऊर्जा परिवर्तन नहीं करता। उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए एंट्रोपी परिवर्तन-समीकरण $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ से ज्ञात किया जा सकता है। $\frac{q_{rev}}{T}$ पथ पर निर्भर नहीं करता है।

चूँकि अधिकांश रासायनिक अभिक्रियाएँ स्थिर दाब पर होती हैं, अत: हम दूसरा अवस्था-फलन **गिब्ज़ ऊर्जा** G परिभाषित करते हैं, जो निकाय के एंट्रोपी एवं एंथैल्पी परिवर्तनों से समीकरण $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ द्वारा संबंधित है।

स्वत:प्रवर्तित प्रक्रम के लिए $\Delta G_{sys} < 0$ एवं साम्यावस्था पर $\Delta G_{sys} = 0$

मानक गिब्ज़ ऊर्जा-परिवर्तन साम्य स्थिरांक से $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$ समीकरण से संबंधित है।

इसकी सहायता से $\Delta_r G^\ominus$ ज्ञात होने पर K का मान ज्ञात किया जा सकता है। $\Delta_r G^\ominus$ का मान समीकरण $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$ से ज्ञात किया जा सकता है। समीकरण में ताप एक महत्त्वपूर्ण कारक है। धनात्मक एंट्रोपी परिवर्तनवाली कई अभिक्रियाएँ, जो कम ताप पर अस्वत: प्रवर्तित हों, उन्हें उच्च ताप पर स्वत:प्रवर्तित बनाया जा सकता है।

अभ्यास

6.1 सही उत्तर चुनिए–

ऊष्मागतिकी अवस्था फलन एक राशि है,

(i) जो ऊष्मा-परिवर्तनों के लिए प्रयुक्त होती है।

(ii) जिसका मान पथ पर निर्भर नहीं करता है।

(iii) जो दाब-आयतन कार्य की गणना करने में प्रयुक्त होती है।

(iv) जिसका मान केवल ताप पर निर्भर करता है।

6.2 एक प्रक्रम के रूद्धोष्म परिस्थितियों में होने के लिए–

(i) $\Delta T = 0$ (ii) $\Delta p = 0$

(iii) $q = 0$ (iv) $w = 0$

6.3 सभी तत्त्वों की एंथैल्पी उनकी संदर्भ-अवस्था में होती है–

(i) इकाई (ii) शून्य

(iii) < 0 (iv) सभी तत्त्वों के लिए भिन्न होती है।

6.4 मैथेन के दहन के लिए $\Delta U^\ominus$ का मान $-X$ kJ mol^{-1} है। इसके लिए $\Delta H^\ominus$ का मान होगा–

(i) $= \Delta U^0$ (ii) $> \Delta U^0$

(iii) $< \Delta U^0$ (iv) $= 0$

6.5 मैथेन, ग्रेफाइट एवं डाइहाइड्रोजन के लिए 298 K पर दहन एंथैल्पी के मान क्रमश: –890.3 kJ mol^{-1}, –393.5kJ mol^{-1} एवं –285.8 kJ mol^{-1} हैं। $CH_4(g)$ की विरचन एंथैल्पी क्या होगी?

(i) –74.8 kJ mol^{-1} (ii) –52.27 kJ mol^{-1}

(iii) +74.8 kJ mol^{-1} (iv) +52.26 kJ mol^{-1}.

6.6 एक अभिक्रिया $A + B \rightarrow C + D + q$ के लिए एंट्रोपी परिवर्तन धनात्मक पाया गया। यह अभिक्रिया संभव होगी–

(i) उच्च ताप पर (ii) केवल निम्न ताप पर

(iii) किसी भी ताप पर नहीं (iv) किसी भी ताप पर

6.7 एक प्रक्रम में निकाय द्वारा 701 J ऊष्मा अवशोषित होती है एवं 394 J कार्य किया जाता है। इस प्रक्रम में आंतरिक ऊर्जा में कितना परिवर्तन होगा?

6.8 एक बम कैलोरीमीटर में $NH_2CN(s)$ की अभिक्रिया डाइऑक्सीजन के साथ की गई एवं ΔU का मान –742.7 KJ mol^{-1} पाया गया (298 K पर)। इस अभिक्रिया के लिए 298 K पर एंथैल्पी परिवर्तन ज्ञात कीजिए–

$$NH_2CN(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow N_2(g) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

6.9 60.0 g ऐलुमिनियम का ताप 35°C से 55° C करने के लिए कितने किलो जूल ऊष्मा की आवश्यकता होगी? Al की मोलर ऊष्माधारिता 24 J mol^{-1} K^{-1} है।

6.10 10.0°C पर 1 मोल जल की बर्फ –10°C पर जमाने पर एंथैल्पी-परिवर्तन की गणना कीजिए।

$\Delta_{fus}H = 6.03$ kJ mol^{-1} 0°C पर,

$C_p[H_2O(l)] = 75.3$ J mol^{-1} K^{-1}

$C_p[H_2O(s)] = 36.8$ J mol^{-1} K^{-1}

6.11 CO_2 की दहन एंथैल्पी –393.5 kJ mol^{-1} है। कार्बन एवं ऑक्सीजन से 35.2 g CO_2 बनने पर उत्सर्जित ऊष्मा की गणना कीजिए।

6.12 $CO(g)$, $CO_2(g)$, $N_2O(g)$ एवं $N_2O_4(g)$ की विरचन एंथैल्पी क्रमश: -110, -393, 81 एवं 9.7 kJ mol^{-1} हैं। अभिक्रिया $N_2O_4(g) + 3CO(g) \rightarrow N_2O(g) + 3CO_2(g)$ के लिए Δ_rH का मान ज्ञात कीजिए।

6.13 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$; $\Delta_rH^\ominus = -92.4$ kJ mol^{-1} NH_3 गैस की मानक विरचन एंथैल्पी क्या है?

6.14 निम्नलिखित आँकड़ों से $CH_3OH(l)$ की मानक-विरचन एंथैल्पी ज्ञात कीजिए–

$$CH_3OH(l) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)\ ;\ \Delta_rH^\ominus = -726 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)\ ;\ \Delta_cH^\ominus = -393 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)\ ;\ \Delta_fH^\ominus = -286 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

6.15 $CCl_4(g) \rightarrow C(g) + 4Cl(g)$ अभिक्रिया के लिए एंथैल्पी-परिवर्तन ज्ञात कीजिए एवं CCl_4 में C – Cl की आबंध एंथैल्पी की गणना कीजिए–

$\Delta_{vap}H^{\ominus}(CCl_4) = 30.5\ kJ\ mol^{-1}$.

$\Delta_f H^{\ominus}(CCl_4) = -135.5\ kJ\ mol^{-1}$.

$\Delta_a H^{\ominus}(C) = 715.0\ kJ\ mol^{-1}$, यहाँ $\Delta_a H^0$ परमाणवीकरण एंथैल्पी है।

$\Delta_a H^{\ominus}(Cl_2) = 242\ kJ\ mol^{-1}$

6.16 एक विलगित निकाय के लिए $\Delta U = 0$, इसके लिए ΔS क्या होगा?

6.17 298 K पर अभिक्रिया $2A + B \rightarrow C$ के लिए

$\Delta H = 400\ kJ\ mol^{-1}$ एवं $\Delta S = 0.2\ kJ\ K^{-1} mol^{-1}$

ΔH एवं ΔS को ताप-विस्तार में स्थिर मानते हुए बताइए कि किस ताप पर अभिक्रिया स्वत: होगी?

6.18 अभिक्रिया $2Cl(g) \rightarrow Cl_2(g)$ के लिए ΔH एवं OSQ के चिह्न क्या होंगे?

6.19 अभिक्रिया $2A(g) + B(g) \rightarrow 2D(g)$ के लिए $\Delta U^{\ominus} = -10.5\ kJ$ एवं $\Delta S^{\ominus} = -44.1 JK^{-1}$ अभिक्रिया के लिए $\Delta G^{\ominus}$ की गणना कीजिए और बताइए कि क्या अभिक्रिया स्वत:प्रवर्तित हो सकती है?

6.20 300 पर एक अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक 10 है। $\Delta G^{\ominus}$ का मान क्या होगा? $R = 8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}$

6.21 निम्नलिखित अभिक्रियाओं के आधार पर NO(g) के ऊष्मागतिकी स्थायित्व पर टिप्पणी कीजिए–

$$\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow NO(g); \quad \Delta_r H^{\ominus} = 90\ kJ\ mol^{-1}$$

$$NO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow NO_2(g): \quad \Delta_r H^{\ominus} = -74\ kJ\ mol^{-1}$$

6.22 जब 1.00 मोल $H_2O(l)$ को मानक परिस्थितियों में विरचित जाता है, तब परिवेश के एंट्रोपी-परिवर्तन की गणना कीजिए– $\Delta_r H^{\ominus} = -286\ kJ\ mol^{-1}$

साम्यावस्था
EQUILIBRIUM

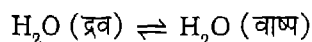
उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप –

- भौतिक एवं रासायनिक प्रक्रियाओं में साम्य की गतिक प्रकृति को पहचान सकेंगे;
- भौतिक एवं रासायनिक प्रक्रियाओं के साम्य के नियम को व्यक्त कर सकेंगे;
- तथा साम्य के अभिलक्षणों को अभिव्यक्त कर सकेंगे;
- किसी दी गई अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक व्यंजक लिख सकेंगे;
- K_p एवं K_c के मध्य संबंध स्थापित कर सकेंगे;
- अभिक्रिया की साम्यावस्था को प्रभावित करनेवाले विभिन्न कारकों की व्याख्या कर सकेंगे;
- आरेनियस, ब्रान्स्टेड–लोरी एवं लुइस धारणाओं के आधार पर पदार्थों को अम्ल अथवा क्षारों में वर्गीकृत कर सकेंगे;
- अम्ल तथा क्षारों के सामर्थ्य की व्याख्या उनके आयनन स्थिरांकों के रूप में कर सकेंगे;
- वैद्युत् अपघट्य तथा समआयन की सांद्रता पर आयनन की मात्रा की निर्भरता की व्याख्या कर सकेंगे;
- हाइड्रोजन आयन की मोलर सांद्रता का pH स्केल के रूप में वर्णन कर सकेंगे;
- जल के आयनन एवं इसकी अम्ल तथा क्षार के रूप में दोहरी भूमिका का वर्णन कर सकेंगे;
- जल के आयनिक गुणनफल (K_w) तथा pK_w में विभेद कर सकेंगे;
- बफर विलयनों के उपयोग को समझ सकेंगे एवं
- विलेयता गुणनफल स्थिरांक की गणना कर सकेंगे।

अनेक जैविक एवं पर्यावरणीय प्रक्रियाओं में रासायनिक साम्य महत्त्वपूर्ण है। उदाहरणार्थ– हमारे फेफड़ों से मांसपेशियों तक O_2 के परिवहन एवं वितरण में O_2 अणुओं तथा हीमोग्लोबिन के मध्य साम्य की एक निर्णायक भूमिका है। इसी प्रकार CO अणुओं तथा हीमोग्लोबिन के मध्य साम्य CO की विषाक्तता का कारण बताता है।

जब किसी बंद पात्र में एक द्रव वाष्पित होता है, तो उच्च गतिज ऊर्जा वाले अणु द्रव की सतह से वाष्प प्रावस्था में चले जाते हैं तथा अनेक जल के अणु द्रव की सतह से टकराकर वाष्प प्रावस्था से द्रव प्रावस्था में समाहित हो जाते हैं। इस प्रकार द्रव एवं वाष्प के मध्य एक गतिज साम्य स्थापित हो जाता है, जिसके परिणामस्वरूप द्रव की सतह पर एक निश्चित वाष्प–दाब उत्पन्न होता है। जब जल का वाष्पन प्रारंभ हो जाता है, तब जल का वाष्प–दाब बढ़ने लगता है और अंत में स्थिर हो जाता है। ऐसी स्थिति में हम कहते हैं कि निकाय (System) में साम्यावस्था स्थापित हो गई है। यद्यपि यह साम्य स्थैतिक नहीं है तथा द्रव की सतह पर द्रव एवं वाष्प के बीच अनेक क्रियाकलाप होते रहते हैं। इस प्रकार साम्यावस्था पर वाष्पन की दर संघनन–दर के बराबर हो जाती है। इसे इस प्रकार दर्शाया जाता है

$$H_2O \text{ (द्रव)} \rightleftharpoons H_2O \text{ (वाष्प)}$$

यहाँ दो अर्ध **तीर** इस बात को दर्शाते हैं कि दोनों दिशाओं में प्रक्रियाएँ साथ–साथ होती हैं तथा अभिकारकों एवं उत्पादों की साम्यावस्था पर मिश्रण को **'साम्य मिश्रण'** कहते हैं। भौतिक प्रक्रमों तथा रासायनिक अभिक्रियाओं दोनों में साम्यावस्था स्थापित हो सकती है। अभिक्रिया का तीव्र अथवा मंद होना उसकी प्रकृति एवं प्रायोगिक परिस्थितियों पर निर्भर करता है। जब हम स्थिर ताप पर एक बंद पात्र में अभिकारक क्रिया कर के उत्पाद बनाते हैं, तो अभिकारकों की सांद्रता धीरे–धीरे कम होती जाती है तथा उत्पादों की सांद्रता बढ़ती रहती है। किंतु कुछ समय पश्चात् न तो अभिकारकों के सांद्रण में और न ही उत्पादों के सांद्रण में कोई परिवर्तन होता है। ऐसी स्थिति में निकाय में गतिक साम्य (Dynamic Equilibrium) स्थापित हो जाता है तथा अग्र एवं पश्चगामी अभिक्रियाओं की दरें समान हो जाती हैं। इसी कारण इस अवस्था में अभिक्रिया–मिश्रण में उपस्थित विभिन्न घटकों के सांद्रण में कोई परिवर्तन नहीं

होता है। समस्त रासायनिक अभिक्रियाओं को इस साम्यावस्था के आधार पर निम्नलिखित तीन समूहों में वर्गीकृत किया जाता है–

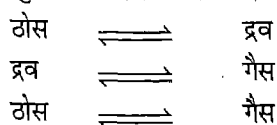
(i) प्रथम समूह में वे अभिक्रियाएँ आती हैं, जो लगभग पूर्ण हो जाती हैं तथा अभिकारकों की सांद्रता नगण्य रह जाती है। कुछ अभिक्रियाओं में तो अभिकारकों की सांद्रता इतनी कम हो जाती है कि उनका परीक्षण प्रयोग द्वारा संभव नहीं हो पाता है।

(ii) द्वितीय समूह में वे अभिक्रियाएँ आती हैं, जिनमें बहुत कम मात्रा में उत्पाद बनते हैं तथा साम्यावस्था पर अभिकारकों का अधिकतर भाग अपरिवर्तित रह जाता है।

(iii) तृतीय समूह में उन अभिक्रियाओं को रखा गया है, जिनमें अभिकारकों एवं उत्पादों की सांद्रता साम्यावस्था में तुलना योग्य हो।

साम्यावस्था पर अभिक्रिया किस सीमा तक पूर्ण होती है–यह उसकी प्रायोगिक परिस्थितियों (जैसे–क्रिया-कारकों की सांद्रता, ताप आदि) पर निर्भर करती है। उद्योग तथा प्रयोगशाला में परिचालन परिस्थितियों (Operational Conditions) को अनुकूलित (Optimize) करना बहुत महत्त्वपूर्ण होता है, ताकि साम्यावस्था का झुकाव इच्छित उत्पाद की दिशा में हो। इस एकक में हम भौतिक तथा रासायनिक प्रक्रमों में साम्य के कुछ महत्त्वपूर्ण पहलुओं के साथ-साथ जलीय विलयन में आयनों के साम्य, जिसे **आयनिक साम्य** कहते हैं, को भी सम्मिलित करेंगे।

7.1 भौतिक प्रक्रमों में साम्यावस्था

भौतिक प्रक्रमों के अध्ययन द्वारा साम्यावस्था में किसी निकाय के अभिलक्षणों को अच्छी तरह समझा जा सकता है। प्रावस्था रूपांतरण प्रक्रम (Phase Transformation Processes) इसके सुविदित उदाहरण हैं। उदाहरणार्थ–

$$\text{ठोस} \rightleftharpoons \text{द्रव}$$
$$\text{द्रव} \rightleftharpoons \text{गैस}$$
$$\text{ठोस} \rightleftharpoons \text{गैस}$$

7.1.1 ठोस-द्रव साम्यावस्था

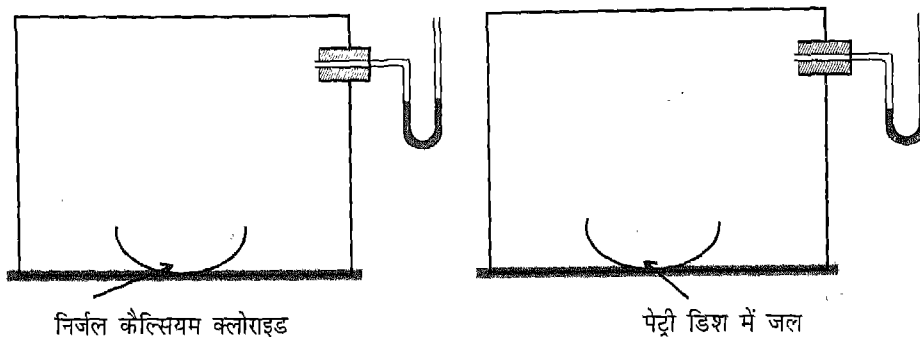
पूर्णरूपेण रोधी (Insulated) थर्मस फ्लास्क में रखी बर्फ़ एवं जल (यह मानते हुए कि फ्लास्क में रखे पदार्थ एवं परिवेश में ऊष्मा का विनिमय नहीं होता है) 273 K तथा वायुमंडलीय दाब पर साम्यावस्था में होते हैं। यह निकाय रोचक अभिलक्षणों को दर्शाता है। हम यहाँ देखते हैं कि समय के साथ-साथ बर्फ तथा जल के द्रव्यमानों का कोई परिवर्तन नहीं होता है तथा ताप स्थिर रहता है, परंतु साम्यावस्था स्थैतिक नहीं है। बर्फ़ एवं जल के मध्य अभी भी तीव्र प्रतिक्रियाएँ होती हैं। द्रव जल के अणु बर्फ से टकराकर उसमें समाहित हो जाते हैं तथा बर्फ़ के कुछ अणु द्रव प्रावस्था में चले जाते हैं। बर्फ एवं जल के द्रव्यमानों में कोई परिवर्तन नहीं होता है, क्योंकि जल-अणुओं की बर्फ से जल में स्थानांतरण की दर तथा जल से बर्फ में स्थानांतरण की दर 273 K और एक वायुमंडलीय दाब पर बराबर होती है।

यह स्पष्ट है कि बर्फ एवं जल केवल किसी विशेष ताप एवं दाब पर ही साम्यावस्था में होते हैं। **वायुमंडलीय दाब पर किसी शुद्ध पदार्थ के लिए वह ताप, जिसपर ठोस एवं द्रव प्रावस्थाएँ साम्यावस्था में होती हैं, पदार्थ का 'मानक गलनांक' या 'मानक हिमांक' कहलाता है।** यह निकाय दाब के साथ केवल थोड़ा-सा ही परिवर्तित होता है। इस प्रकार यह निकाय गतिक साम्यावस्था में होता है। इससे निम्नलिखित निष्कर्ष प्राप्त होते हैं –

(i) दोनों विरोधी प्रक्रियाएँ साथ-साथ होती हैं।

(ii) दोनों प्रक्रियाएँ समान दर से होती हैं। इससे बर्फ़ एवं जल का द्रव्यमान स्थिर रहता है।

7.1.2 द्रव-वाष्प साम्यावस्था

इस तथ्य को निम्नलिखित प्रयोग के माध्यम से समझा जा सकता है। एक U आकार की नलिका, जिसमें पारा भरा हो (मैनोमीटर), को एक काँच (या प्लास्टिक) के पारदर्शी बॉक्स से जोड़ देते हैं। बॉक्स में एक वाच ग्लास या पैट्री डिश में निर्जलीय केल्सियम क्लोराइड (या फॉस्फोरस पेंटाऑक्साइड) जैसा जलशोषक रखकर बॉक्स की वायु को कुछ घंटों तक सुखाया जाता है। इसके पश्चात् जलशोषक को बाहर निकाल लिया जाता है। बॉक्स को एक तरफ टेढ़ाकर उसमें जलसहित एक वाच ग्लास (या पेट्री डीश) को शीघ्र रख दिया जाता है। मैनोमीटर को देखने पर पता चलता है कि कुछ समय पश्चात् इसकी दाईं भुजा में पारा धीरे-धीरे बढ़ता है और अंततः स्थिर हो जाता है, अर्थात् बॉक्स में दाब पहले बढ़ता है और फिर स्थिर हो जाता है। वाच ग्लास में लिये गए जल का आयतन भी कम हो जाता है (चित्र 7.1)। प्रारंभ में बॉक्स में जलवाष्प नहीं होती है या थोड़ी सी हो सकती है, किंतु जब जल का वाष्पन होने से गैसीय प्रावस्था में जल-अणुओं के बदलने के कारण वाष्प-दाब बढ़ जाता है, तब वाष्पन होने की दर स्थिर रहती है। समय के साथ-साथ दाब की वृद्धि-दर में कमी होने लगती है। जब साम्य स्थापित हो जाता है तो प्रभावी-वाष्पन नहीं होता है।

चित्र 7.1: स्थिर ताप पर जल की साम्यावस्था का वाष्प-दाब मापन

इसका तात्पर्य यह है, कि जैसे-जैसे जल के अणुओं की संख्या गैसीय अवस्था में बढ़ने लगती है, वैसे-वैसे गैसीय अवस्था से जल के अणुओं की द्रव-अवस्था में संघनन की दर साम्यावस्था स्थापित होने तक बढ़ती रहती है। अर्थात्–

सामयावस्था पर : वाष्पन की दर $\rightleftharpoons$ संघनन की दर

$$H_2O \text{ (जल)} \rightleftharpoons H_2O \text{ (वाष्प)}$$

साम्यावस्था में जल-अणुओं द्वारा उत्पन्न दाब किसी दिए ताप पर स्थिर रहता है, इसे जल का साम्य वाष्प दाब, (या जल का वाष्प-दाब) कहते हैं। द्रव का वाष्प-दाब ताप के साथ बढ़ता है। यदि यह प्रयोग मेथिल ऐल्कोहॉल, ऐसीटोन तथा ईथर के साथ दोहराया जाए, तो यह प्रेक्षित होता है कि इनके साम्य वाष्प-दाब विभिन्न होते हैं। अपेक्षाकृत उच्च वाष्प दाब वाला द्रव अधिक वाष्पशील होता है एवं उसका क्वथानांक कम होता है।

यदि तीन वाच-ग्लासों में ऐसीटोन, एथिल ऐल्कोहॉल एवं जल में प्रत्येक का 1 mL वायुमंडल में खुला रखा जाए तथा इस प्रयोग को एक गरम कमरे में इन द्रवों के भिन्न-भिन्न आयतनों के साथ दोहराया जाए तो हम यह पाएँगे कि इन सभी प्रयोगों में द्रव का पूर्ण वाष्पीकरण हो जाता है। पूर्ण वाष्पन का समय (i) द्रव की प्रकृति, (ii) द्रव की मात्रा तथा (iii) ताप पर निर्भर करता है। जब वाच ग्लास को वायुमंडल में खुला रखा जाता है। तो वाष्पन की दर तो स्थिर रहती है, परंतु वाष्प के अणु कमरे के पूरे आयतन में फैल जाते हैं। अत: वाष्प से द्रव-अवस्था में संघनन की दर वाष्पन की दर से कम होती है। इसके परिणामस्वरूप संपूर्ण द्रव वाष्पित हो जाता है। यह एक खुले निकाय का उदाहरण है। खुले निकाय में साम्यावस्था की स्थापना होना संभव नहीं है।

बंद पात्र में जल एवं जल-वाष्प वायुमंडलीय दाब (1.013 bar) तथा 100°C ताप पर साम्य स्थिति में हैं। 1.013 bar दाब पर जल का क्वथनांक 100°C है। किसी शुद्ध द्रव के लिए वायुमंडलीय दाब (1.013 bar) पर वह ताप, जिसपर द्रव एवं वाष्प साम्यावस्था में हों, 'द्रव का क्वथनांक' कहलाता है। यह वायुमंडलीय दाब पर निर्भर करता है। **द्रव का क्वथनांक** स्थान के उन्नतांश पर निर्भर करता है। अधिक उन्नतांश पर **द्रव का क्वथनांक** घटता है।

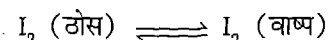
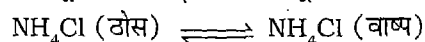
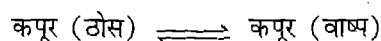
7.1.3 ठोस-वाष्प साम्यावस्था

अब हम ऐसे निकायों पर विचार करेंगे, जहाँ ठोस वाष्प अवस्था में ऊर्ध्वपातित होते हैं। यदि हम आयोडीन को एक बंद पात्र में रखें, तो कुछ समय पश्चात् पात्र बैंगनी वाष्प से भर जाता है तथा समय के साथ-साथ रंग की तीव्रता में वृद्धि होती है। परंतु कुछ समय पश्चात् रंग की तीव्रता स्थिर हो जाती है। इस स्थिति में साम्यावस्था स्थापित हो जाती है। अत: ठोस आयोडीन ऊर्ध्वपातित होकर आयोडीन वाष्प देती है तथा साम्यावस्था को इस रूप में दर्शाया जा सकता है –

$$I_2 \text{ (ठोस)} \rightleftharpoons I_2 \text{ (वाष्प)}$$

इस प्रकार के साम्य के अन्य उदाहरण हैं:

$$\text{कपूर (ठोस)} \rightleftharpoons \text{कपूर (वाष्प)}$$

$$NH_4Cl \text{ (ठोस)} \rightleftharpoons NH_4Cl \text{ (वाष्प)}$$

7.1.4 द्रव में ठोस अथवा गैस की घुलनशीलता-संबंधी साम्य

द्रवों में ठोस

हम अपने अनुभव से यह जानते हैं कि दिए गए जल की एक निश्चित मात्रा में सामान्य ताप पर लवण या चीनी की एक सीमित मात्रा ही घुलती है। यदि हम उच्च ताप पर चीनी की चाशनी बनाएँ और उसे ठंडा करें, तो चीनी के क्रिस्टल पृथक् हो जाएँगे। किसी ताप पर दिए गए विलयन में यदि और अधिक विलेय न घुल सके, तो ऐसे विलयन को 'संतृप्त विलयन, (Saturated)

कहते हैं। विलेय की विलेयता ताप पर निर्भर करती है। संतृप्त विलयन में अणुओं की ठोस अवस्था एवं विलेय के विलयन में अणुओं के बीच गतिक साम्यावस्था रहती है।

चीनी (विलयन) $\rightleftharpoons$ चीनी (ठोस)

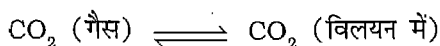
तथा साम्यावस्था में,

चीनी के घुलने की दर = चीनी के क्रिस्टलन की दर

रेडियोऐक्टिवतायुक्त चीनी की सहायता से उपरोक्त दरों एवं साम्यावस्था की गतिक प्रकृति को सिद्ध किया गया है। यदि हम रेडियोएक्टिवताहीन (Non-radioactive) चीनी के संतृप्त विलयन में रेडियोऐक्टिवता युक्त चीनी की कुछ मात्रा डाल दें, तो कुछ समय बाद हमें दोनों विलयन एवं ठोस चीनी, जिसमें प्रारंभ में रेडियोऐक्टिवता युक्त चीनी के अणु नहीं थे, किंतु साम्यावस्था की गतिक प्रकृति के कारण रेडियोऐक्टिवतायुक्त एवं रेडियोऐक्टिवताहीन चीनी के अणुओं का विनियम दोनों प्रावस्थाओं में होता है। इसलिए रेडियोऐक्टिव एवं रेडियोऐक्टिवतायुक्त चीनी अणुओं का अनुपात तब तक बढ़ता रहता है, जब तक यह एक स्थिर मान तक नहीं पहुँच जाता।

द्रवों में गैसें

जब सोडा-वाटर की बोतल खोली जाती है, तब उसमें घुली हुई कार्बन डाइऑक्साइड गैस की कुछ मात्रा तेजी से बाहर निकलने लगती है। भिन्न दाब पर जल में कार्बन डाइऑक्साइड की भिन्न विलेयता के कारण ऐसा होता है। स्थिर ताप एवं दाब पर गैस के अविलेय अणुओं एवं द्रव में घुले अणुओं के बीच साम्यावस्था स्थापित रहती है। उदाहरणार्थ–

CO_2 (गैस) $\rightleftharpoons$ CO_2 (विलयन में)

यह साम्यावस्था हेनरी के नियमानुसार है। जिसके अनुसार, **"किसी ताप पर दी एक गई मात्रा के विलायक में घुली हुई गैस की मात्रा विलायक के ऊपर गैस के दाब के समानुपाती होती है।"** ताप बढ़ने के साथ-साथ यह मात्रा घटती जाती है। CO_2 गैस को सोडा-वाटर की बोतल में अधिक दाब पर सीलबंद किया है। इस दाब पर गैस के बहुत अधिक अणु द्रव में विलेय हो जाते हैं। जैसे ही बोतल खोली जाती है। वैसे ही बोतल के द्रव की सतह पर दाब अचानक कम हो जाता है, जिससे जल में घुली हुई कार्बन डाइऑक्साइड निकलकर निम्न वायुमंडलीय दाब पर नई साम्यावस्था की ओर अग्रसर होती है। यदि सोडा-वाटर की इस बोतल को कुछ समय तक हवा में खुला छोड़ दिया जाए, तो इसमें से लगभग सारी गैस निकल जाएगी।

यह सामान्य रूप से कहा जा सकता है कि–

(i) ठोस $\rightleftharpoons$ द्रव, साम्यावस्था के लिए वायुमंडलीय दाब पर (1.013 bar) एक ही ताप (गलनांक) ऐसा होता है, जिसपर दोनों प्रावस्थाएँ पाई जाती हैं। यदि परिवेश से ऊष्मा का विनिमय न हो, तो दोनों प्रावस्थाओं के द्रव्यमान स्थिर होते हैं।

(i) वाष्प $\rightleftharpoons$ द्रव, साम्यावस्था के लिए किसी निश्चित ताप पर वाष्प-दाब स्थिर होता है।

(iii) द्रव में ठोस की घुलनशीलता के लिए किसी निश्चित ताप पर द्रव में ठोस की विलेयता निश्चित होती है।

(iv) द्रव में गैस की विलेयता द्रव के ऊपर गैस के दाब (सांद्रता) के समानुपाती होती है।

इन निष्कर्षों को सारणी 7.1 में दिया गया है –

सारणी 7.1 भौतिक साम्यावस्था की कुछ विशेषताएँ

प्रक्रम	निष्कर्ष
द्रव $\rightleftharpoons$ वाष्प H_2O (l) $\rightleftharpoons$ H_2O (g)	निश्चित ताप पर P_{H_2O} स्थिर होता है।
ठोस $\rightleftharpoons$ द्रव H_2O (s) $\rightleftharpoons$ H_2O (l)	स्थिर दाब पर गलनांक निश्चित होता है।
विलेय (ठोस) $\rightleftharpoons$ विलेय (विलयन) चीनी (ठोस) $\rightleftharpoons$ चीनी (विलयन)	विलयन में विलेय की सांद्रता निश्चित ताप पर स्थिर होती है।
गैस (g) $\rightleftharpoons$ गैस (aq) CO_2 (g) $\rightleftharpoons$ CO_2 (aq)	[गैस (aq)]/[गैस (g)] निश्चित ताप पर स्थिर होता है। [CO_2 (aq)]/[CO_2 (g)] निश्चित ताप पर स्थिर होता है।

7.1.5 भौतिक प्रक्रमों में साम्यावस्था के सामान्य अभिलक्षण

उपरोक्त भौतिक प्रक्रमों में सभी निकाय-साम्यावस्था के सामान्य अभिलक्षण निम्नलिखित हैं:

(i) निश्चित ताप पर केवल बंद निकाय (Closed System) में ही साम्यावस्था संभव है।

(ii) साम्यावस्था पर दोनों विरोधी अभिक्रियाएँ बराबर वेग से होती हैं। इनमें गतिक, किंतु स्थायी अवस्था होती है।

(iii) निकाय के सभी मापने योग्य गुण-धर्म स्थिर होते हैं।

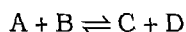
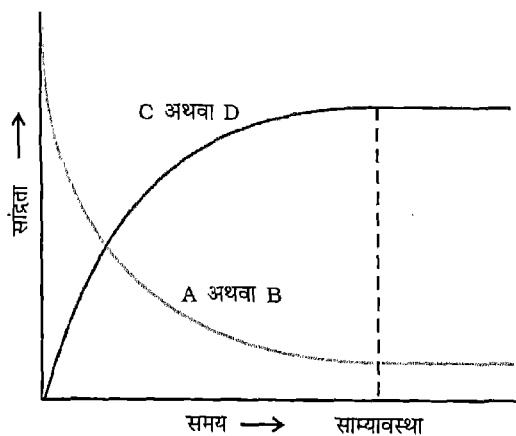
(iv) जब किसी भौतिक प्रक्रम में साम्यावस्था स्थापित हो जाती है, तो सारणी 7.1 में वर्णित मापदंडों में से किसी

एक का मान निश्चित ताप पर स्थिर होना वर्णित साम्यावस्था की पहचान है।

(v) किसी भी समय इन राशियों का मान यह दर्शाता है कि साम्यावस्था के पूर्व उस समय तक अभिक्रिया किस सीमा तक हो चुकी है।

7.2 रासायनिक प्रक्रमों में साम्यावस्था-गतिक साम्य

यह पहले ही बताया जा चुका है कि बंद निकाय में की जाने वाली रासायनिक अभिक्रियाएँ अंततः साम्यावस्था की स्थिति में पहुँच जाती हैं। ये अभिक्रियाएँ भी अग्रिम तथा प्रतीप दिशाओं में संपन्न हो सकती हैं। जब अग्रिम एवं प्रतीप अभिक्रियाओं की दरें समान हो जाती हैं, तो अभिकारकों तथा उत्पादों की सांद्रताएँ स्थिर रहती हैं। यह रासायनिक साम्य की अवस्था है। यह गतिक साम्यावस्था अग्र अभिक्रिया (जिसमें अभिकारक उत्पाद में बदल जाते हैं) तथा प्रतीप अभिक्रिया (जिसमें उत्पाद मूल अभिकारक में बदल जाते हैं) से मिलकर उत्पन्न होती है। इसे समझने के लिए हम निम्नलिखित उत्क्रमणीय अभिक्रिया पर विचार करें (चित्र 7.2)-

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

समय बीतने के साथ अभिकारकों (A तथा B) की सांद्रता घटती है तथा उत्पादों (C तथा D) का संचयन होता है। अग्र अभिक्रिया की दर घटती जाती है और प्रतीप अभिक्रिया की दर बढ़ती जाती है। फलस्वरूप एक ऐसी स्थिति आती है, जब दोनों अभिक्रियाओं की दर समान हो जाती है। ऐसी स्थिति में निकाय में साम्यावस्था स्थापित हो जाती है। यही साम्यावस्था C तथा D के बीच अभिक्रिया कराकर भी प्राप्त की जा सकती है। दोनों में से किसी भी दिशा से इस साम्यावस्था की प्राप्यता संभव है। $A + B \rightleftharpoons C + D$ या $C + D \rightleftharpoons A + B$

चित्र 7.2 : रासायनिक साम्यावस्था की प्राप्ति

हाबर-विधि द्वारा अमोनिया के संश्लेषण में रासायनिक साम्यावस्था की गतिक प्रकृति को दर्शाया जा सकता है। हाबर ने उच्च ताप तथा दाब पर डाइनाइट्रोजन तथा डाइहाइड्रोजन की विभिन्न ज्ञात मात्राओं के साथ अभिक्रिया कराकर नियमित अंतराल पर अमोनिया की मात्रा ज्ञात की। इसके आधार पर उन्होंने अभिक्रिया में शेष डाइनाइट्रोजन तथा डाइहाइड्रोजन की सांद्रता ज्ञात की। चित्र 7.4 दर्शाता है कि एक निश्चित समय के बाद कुछ अभिकारकों के शेष रहने पर भी अमोनिया का सांद्रण एवं मिश्रण का संघटन वही बना रहता है। मिश्रण के संघटन की स्थिरता इस बात का संकेत देती है कि साम्यावस्था स्थापित हो गई है। अभिक्रिया की गतिक प्रकृति को समझने के लिए अमोनिया का संश्लेषण उन्हें करीब-करीब प्रारंभिक परिस्थितियों (उसी आंशिक दाब एवं ताप पर), किंतु H_2 की जगह D_2 (Deuterium) लेकर किया गया। H_2 या D_2 के साथ अभिक्रिया कराने पर साम्यावस्था पर समान संघटनवाला अभिक्रिया-मिश्रण प्राप्त होता है, किंतु अभिक्रिया-मिश्रण में H_2 एवं NH_3 के स्थान पर क्रमशः D_2 एवं ND_3 मौजूद रहते हैं। साम्यावस्था स्थापित होने के बाद दोनों मिश्रण (जिसमें H_2, N_2, NH_3 तथा D_2, N_2, ND_3 होते हैं) को आपस में मिलाकर कुछ समय के लिए छोड़ देते हैं। बाद में इस मिश्रण का विश्लेषण करने पर पता चलता है कि अमोनिया की सांद्रता अपरिवर्तित रहती है।

हालाँकि जब इस मिश्रण का विश्लेषण द्रव्यमान स्पेक्ट्रोमीटर (Mass Spectrometer) द्वारा किया जाता है, तो इसमें ड्यूटीरियमयुक्त विभिन्न अमोनिया अणु (NH_3, NH_2D, NHD_2 तथा ND_3) एवं डाइहाइड्रोजन अणु (H_2, HD तथा D_2) पाए जाते हैं। इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि साम्यावस्था के बाद भी मिश्रण में अग्रिम एवं प्रतीप अभिक्रियाएँ होते रहने के कारण अणुओं में H तथा D परमाणुओं का व्यामिश्रण (Scrambling) होता रहता है। साम्यावस्था स्थापित होने के बाद यदि अभिक्रिया समाप्त हो जाती है, तो इस प्रकार का मिश्रण प्राप्त होना संभव नहीं होता।

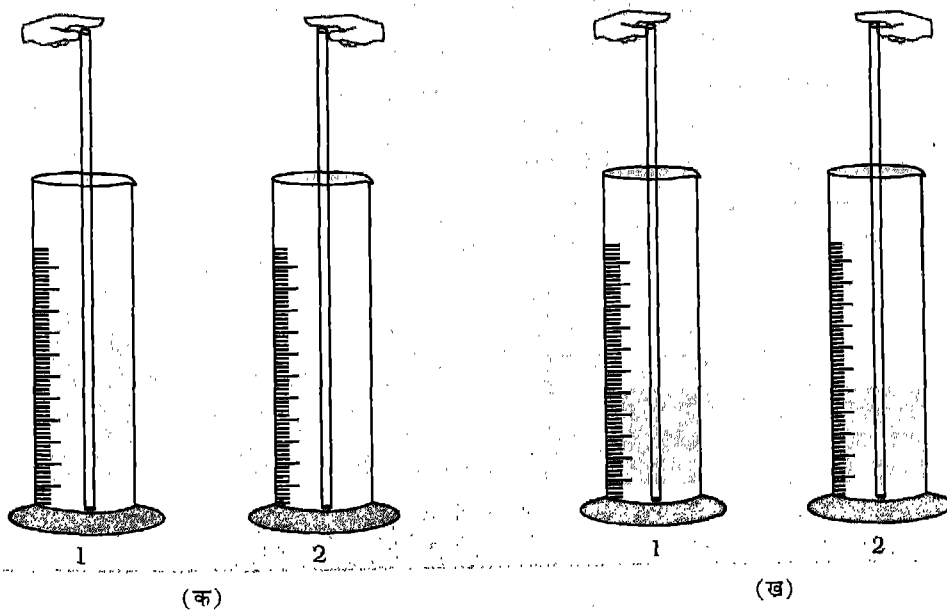
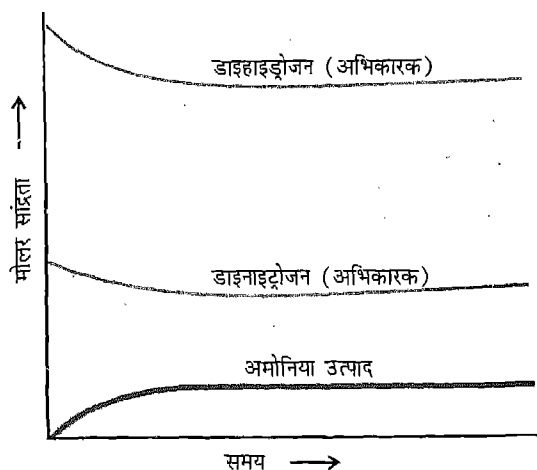
अमोनिया के संश्लेषण में समस्थानिक (Deuterium) के प्रयोग से यह स्पष्ट होता है कि *रासायनिक अभिक्रियाओं में गतिक साम्यावस्था स्थापित होने पर अग्रिम एवं प्रतीप अभिक्रियाओं की दर समान होती है तथा इसके मिश्रण के संघटन में कोई प्रभावी परिवर्तन नहीं होता है।*

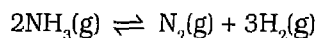
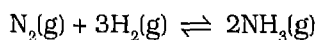
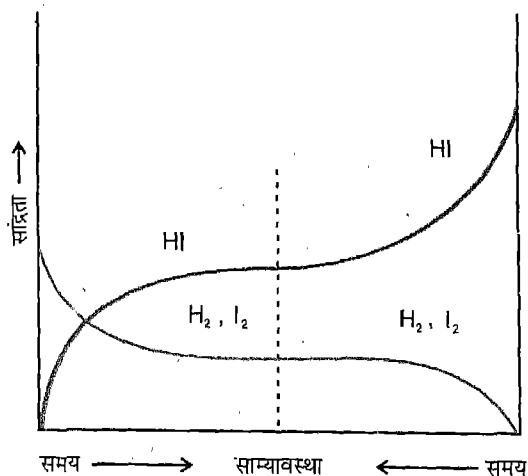
साम्यावस्था दोनों दिशाओं द्वारा स्थापित की जा सकती है, चाहे $H_2(g)$ तथा $N_2(g)$ की अभिक्रिया कराकर $NH_3(g)$ प्राप्त की जाए या $NH_3(g)$ का विघटन कराकर $N_2(g)$ एवं $H_2(g)$ प्राप्त की जाए।

गतिक साम्यावस्था–छात्रों के लिए एक प्रयोग

भौतिक या रासायनिक अभिक्रियाओं में साम्यावस्था की प्रकृति हमेशा गतिक होती है। रेडियोऐक्टिव समस्थानिकों के प्रयोग द्वारा इस तथ्य को प्रदर्शित किया जा सकता है। किंतु किसी विद्यालय की प्रयोगशाला में इसे प्रदर्शित करना संभव नहीं है। निम्नलिखित प्रयोग करके इस तथ्य को 5–6 विद्यार्थियों के समूह को आसानी से दिखाया जा सकता है –

100 mL के दो मापन सिलिंडर (जिनपर 1 तथा 2 लिखा हो) एवं 30 cm लंबी काँच की दो नलियाँ लीजिए। नलियों का व्यास या तो समान हो सकता है या उनमें 3 से 5 mm तक भिन्नता हो सकती है। मापन सिलिंडर-1 के आधे भाग में रंगीन जल (जल में पोटैशियम परमैंगनेट का एक क्रिस्टल डालकर रंगीन जल बनाएँ) भरते हैं तथा सिलिंडर-2 को खाली रखते हैं। सिलिंडर-1 में एक नली तथा सिलिंडर-2 में दूसरी नली रखते हैं। सिलिंडर-1 वाली नली के ऊपरी छिद्र को अंगुली से बंद करें एवं इसके निचले हिस्से में भरे गए जल को सिलिंडर-2 में डालें। सिलिंडर-2 में रखी नली का प्रयोग करते हुए उसी प्रकार सिलिंडर-2 से सिलिंडर-1 में जल स्थानांतरित करें। इस प्रकार दोनों नलियों की सहायता से सिलिंडर-1 से सिलिंडर-2 में एवं सिलिंडर-2 से सिलिंडर-1 में रंगीन जल बार-बार तब तक स्थानांतरित करते हैं। जब तक दोनों सिलिंडरों में रंगीन जल का स्तर समान हो जाए।

यदि इन दो सिलिंडरों में रंगीन विलयन का स्थानांतरण एक से दूसरे में करते, तो इन सिलिंडरों में रंगीन जल के स्तर में अब कोई परिवर्तन नहीं होगा। यदि इन दो सिलिंडरों में रंगीन जल के स्तर को हम क्रमशः अभिकारकों एवं उत्पादों के सांद्रण के रूप में देखें तो हम कह सकते हैं कि यह प्रक्रिया इस प्रक्रिया की गतिक प्रकृति को इंगित करती है, जो रंगीन जल का स्तर स्थायी होने पर भी जारी रहती है। यदि हम इस प्रयोग को विभिन्न व्यासवाली दो नलियों की सहायता से दोहराएँ, तो हम देखेंगे कि इन दो सिलिंडरों में रंगीन जल के स्तर भिन्न होंगे। इन दो सिलिंडरों में रंगीन जल के स्तर में अंतर भिन्न व्यास की नलियों के कारण होता है।

चित्र 7.3 गतिक साम्यावस्था का प्रदर्शन (क) प्रारंभिक अवस्था (ख) अंतिम अवस्था

चित्र 7.4: अभिक्रिया $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ *की साम्यावस्था का निरूपण*

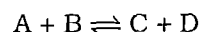
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$
$$2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$$

इसी प्रकार हम अभिक्रिया $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ पर विचार करें। यदि हम H_2 एवं I_2 के बराबर–बराबर प्रारंभिक सांद्रण से अभिक्रिया शुरू करें, तो अभिक्रिया अग्रिम दिशा में अग्रसर होगी। H_2 एवं I_2 की सांद्रता कम होने लगेगी है एवं HI का सांद्रता बढ़ने लगेगी, जब तक साम्यावस्था स्थापित न हो जाए (चित्र 7.5)। अगर हम HI से शुरू कर अभिक्रिया को विपरीत दिशा में होने दें, तो HI की सांद्रता कम होने लगेगी। तथा H_2 एवं I_2 की सांद्रता तब तक बढ़ती रहेगी जब तक साम्यावस्था स्थापित न हो जाए (चित्र 7.5)।

चित्र 7.5: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ *अभिक्रिया में रासायनिक साम्यावस्था किसी भी दिशा से स्थापित हो सकती है।*

यदि निश्चित आयतन में H एवं I के परमाणुओं की कुल संख्या वही हो, तो चाहे हम शुद्ध अभिकर्मकों से अभिक्रिया शुरू करें, या शुद्ध उत्पादों से वही साम्यावस्था मिश्रण प्राप्त होता है।

7.3 रासायनिक साम्यावस्था का नियम तथा साम्यावस्था स्थिरांक

साम्यावस्था में अभिकारकों एवं उत्पादों के मिश्रण को 'साम्य मिश्रण' कहते हैं। एकक के इस भाग में साम्य मिश्रण के संघटन के संबंध में अनेक प्रश्नों पर हम विचार करेंगे। एक साम्य मिश्रण में अभिकारकों तथा उत्पादों की सांद्रताओं में क्या संबंध है? प्रारंभिक सांद्रताओं से साम्य सांद्रताओं को केसे ज्ञात किया जा सकता है? साम्य मिश्रण के संघटन को कौन से कारक परिवर्तित कर सकते हैं? औद्योगिक दृष्टि से उपयोगी रसायन जैसे – (H_2, NH_3 तथा CaO) के संश्लेषण के लिए आवश्यक शर्तों का निर्धारण कैसे किया जाता है?

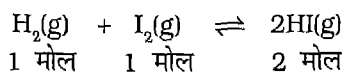
इन प्रश्नों के उत्तर के लिए हम निम्नलिखित सामान्य उत्क्रमणीय अभिक्रिया पर विचार करेंगे –

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

यहाँ इस संतुलित समीकरण में A तथा B अभिकारक एवं C तथा D उत्पाद हैं। अनेक उत्क्रमणी अभिक्रियाओं के प्रायोगिक अध्ययन के आधार पर नॉर्वे के रसायनज्ञों कैटो मैक्सिमिलियन गुलबर्ग (Cato Maximillian Guldberg) एवं पीटर वाजे (Peter Waage) ने सन् 1864 में प्रतिपादित किया कि किसी मिश्रण में सांद्रताओं को निम्नलिखित साम्य-समीकरण द्वारा दर्शाया जा सकता है–

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} \qquad (7.1)$$

यहाँ K_c साम्य स्थिरांक है तथा दाईं ओर का व्यंजक 'साम्य स्थिरांक व्यंजक' कहलाता है। इस **साम्य-समीकरण** को 'द्रव्य अनुपाती क्रिया का नियम' (Law of Mass Action) भी कहते हैं।

गुलबर्ग तथा वाजे द्वारा प्रतिपादित सुझावों को अच्छी तरह समझने के लिए एक मुँहबंद पात्र (Sealed Vessel) में 731 K पर गैसीय H_2 एवं गैसीय I_2 के बीच अभिक्रिया पर विचार करें। इस अभिक्रिया का अध्ययन विभिन्न प्रायोगिक परिस्थितियों में छः प्रयोगों द्वारा किया गया–

$$\begin{array}{ccccc} H_2(g) & + & I_2(g) & \rightleftharpoons & 2HI(g) \\ 1 \text{ मोल} & & 1 \text{ मोल} & & 2 \text{ मोल} \end{array}$$

पहले चार (1, 2, 3 तथा 4) प्रयोगों में प्रारंभ में बंद पात्रों में केवल गैसीय H_2 एवं गैसीय I_2 थे। प्रत्येक प्रयोग

सारणी 7.2 प्रारंभिक एवं साम्यावस्था पर H_2, I_2, एवं HI की सांद्रताएँ

प्रयोग संख्या	आरम्भिक सांद्रता /mol L^{-1}			साम्यवास्था पर सांद्रता /mol L^{-1}		
	[H_2 (g)]	[I_2 (g)]	[HI (g)]	[H_2 (g)]	[I_2 (g)]	[HI (g)]
1	2.4×10^{-2}	1.38×10^{-2}	0	1.14×10^{-2}	0.12×10^{-2}	2.52×10^{-2}
2	2.4×10^{-2}	1.68×10^{-2}	0	0.92×10^{-2}	0.20×10^{-2}	2.96×10^{-2}
3	2.44×10^{-2}	1.98×10^{-2}	0	0.77×10^{-2}	0.31×10^{-2}	3.34×10^{-2}
4	2.46×10^{-2}	1.76×10^{-2}	0	0.92×10^{-2}	0.22×10^{-2}	3.08×10^{-2}
5	0	0	3.04×10^{-2}	0.345×10^{-2}	0.345×10^{-2}	2.35×10^{-2}
6	0	0	7.58×10^{-2}	0.86×10^{-2}	0.86×10^{-2}	5.86×10^{-2}

हाइड्रोजन एवं आयोडीन के भिन्न-भिन्न सांद्रण के साथ किया गया। कुछ समय बाद बंद पात्र में मिश्रण के रंग की तीव्रता स्थिर हो गई, अर्थात्–साम्यावस्था स्थापित हो गई। अन्य दो प्रयोग (सं. 5 एवं 6) केवल गैसीय HI लेकर प्रारंभ किए गए। इस प्रकार विपरीत अभिक्रिया से साम्यावस्था स्थापित हुई। सारणी 7.2 में इन सभी छः प्रयोगों के आँकड़े दिए गए हैं।

प्रयोग-संख्या 1, 2, 3 एवं 4 से यह देखा जा सकता है कि– अभिकृत H_2 के मोल की संख्या = अभिकृत I_2 के मोल की संख्या = ½ (उत्पाद HI के मोल की संख्या)

प्रयोग-संख्या 5 तथा 6 में हम देखते हैं कि–

$$[H_2(g)]_{eq} = [I_2(g)]_{eq}$$

साम्यावस्था पर अभिकारकों एवं उत्पादों की सांद्रता के बीच संबंध स्थापित करने के लिए हम कई संभावनाओं के विषय में सोच सकते हैं। नीचे दिए गए सामान्य व्यंजक पर हम विचार करें–

$$\frac{[HI(g)]_{eq}}{[H_2(g)_{eq}][I_2(g)]_{eq}}$$

सारणी 7.3 अभिकर्मकों के साम्य सांद्रता-संबंधी व्यंजक

$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

प्रयोग-संख्या	$\frac{[HI(g)]_{eq}}{[H_2(g)]_{eq}[I_2(g)]_{eq}}$	$\frac{[HI(g)]^2_{eq}}{[H_2(g)]_{eq}[I_2(g)]_{eq}}$
1	1840	46.4
2	1610	47.6
3	1400	46.7
4	1520	46.9
5	1970	46.4
6	790	46.4

सारणी 7.3 में दिए गए आँकड़ों की सहायता से यदि हम अभिकारकों एवं उत्पादों की साम्यावस्था-सांद्रता को उपरोक्त व्यंजक में रखें, तो उस व्यंजक का मान स्थिर नहीं, बल्कि भिन्न-भिन्न होगा (सारणी 7.3)। यदि हम निम्नलिखित व्यंजक लें–

$$\frac{[HI(g)]^2_{eq}}{[H_2(g)_{eq}][I_2(g)]_{eq}} \quad (7.1)$$

तो हम पाएँगे कि सभी छः, प्रयोगों में यह व्यंजक स्थिर मान देता है (जैसा सारणी 7.3 में दिखाया गया है)। यह देखा जा सकता है कि इस व्यंजक में अभिकारकों एवं उत्पाद के सांद्रणों में घात (Power) का मान वही है, जो रासायनिक अभिक्रिया के समीकरण में लिखे उनके रससमीकरणमितीय गुणांक (Stoichiometric Coefficients) हैं। साम्यावस्था में इस व्यंजक के मान को 'साम्यावस्था स्थिरांक' कहा जाता है तथा इसे 'K_c' प्रतीक द्वारा दर्शाया जाता है। इस प्रकार अभिक्रिया $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ के लिए K_c, अर्थात् साम्यावस्था स्थिरांक को इस रूप में लिखा जाता है–

$$K_c = \frac{[HI(g)]^2_{eq}}{[H_2(g)]_{eq}[I_2(g)]_{eq}} \quad (7.2)$$

ऊपर दिए गए व्यंजक, सांद्रता के पादांक के रूप में जो 'eq' लिखा गया है, वह सामान्यतः नहीं लिखा जाता है, क्योंकि यह माना जाता है कि K_c के व्यंजक में सांद्रता का मान साम्यावस्था पर ही है। अतः हम लिखते हैं–

$$K_c = \frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]} \quad (7.3)$$

पदांक 'c' इंगित करता है कि K_c का मान सांद्रण के मात्रक mol L^{-1} में व्यक्त किया जाता है।

दिए गए किसी ताप पर अभिक्रिया-उत्पादों की सांद्रता एवं अभिकारकों की सांद्रता के गुणनफल का अनुपात स्थिर रहता है। ऐसा करते समय सांद्रता व्यक्त करने के लिए संतुलित रासायनिक समीकरण में अभिकारकों एवं उत्पादों के रस समीकरणमितीय गुणांक को उनकी सांद्रता के घातांक के रूप में व्यक्त किया जाता है।

इस प्रकार एक सामान्य अभिक्रिया $aA + bB \rightleftharpoons cC + cD$ के लिए साम्यावस्था स्थिरांक को निम्नलिखित व्यंजक से व्यक्त किया जाता है–

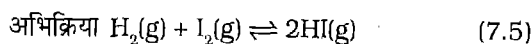
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (7.4)$$

अभिक्रिया उत्पाद (C या D) अंश में तथा अभिकारक (A तथा B) हर में होते हैं। प्रत्येक सांद्रता (उदाहरणार्थ– [C], [D] आदि) को संतुलित अभिक्रिया में रससमीकरणमितीय अनुपात गुणांक के घातांक के रूप में व्यक्त किया जाता है। जैसे– $4NH_3 + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$ अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक को हम इस रूप में व्यक्त करते हैं–

$$K_c = \frac{[NO]^4 [H_2O]^6}{[NH_3]^4 [O_2]^5}$$

विभिन्न अवयवों (Species) की मोलर-सांद्रता को उन्हें वर्गाकार कोष्ठक में रखकर दर्शाया जाता है तथा यह माना जाता है कि ये साम्यावस्था सांद्रताएँ हैं। जब तक बहुत आवश्यक न हो, तब तक साम्यावस्था स्थिरांक के व्यंजक में प्रावस्थाएँ (ठोस, द्रव या गैस) नहीं लिखी जाती हैं।

हम रससमीकरणमितीय अनुपात गुणांक बदल देते हैं, जैसे– यदि पूरे अभिक्रिया समीकरण को किसी घटक (Factor) से गुणा करें, तो साम्यावस्था स्थिरांक के लिए व्यंजक लिखते समय यह सुनिश्चित करना चाहिए कि वह व्यंजक उस परिवर्तन को भी व्यक्त करे।

अभिक्रिया $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ (7.5)

के साम्यावस्था व्यंजक को इस प्रकार लिखते हैं–

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = x \quad (7.6)$$

तो प्रतीप अभिक्रिया $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$ के लिए साम्यावस्था-स्थिरांक उसी ताप पर इस प्रकार होगा–

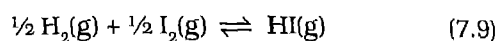
$$K'_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{1}{x} = \frac{1}{K_c} \quad (7.7)$$

इस प्रकार,

$$K'_c = \frac{1}{K_c} \quad (7.8)$$

उत्क्रम अभिक्रिया का साम्यावस्था स्थिरांक अग्रिम अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक के व्युत्क्रम होता है।

उपरोक्त अभिक्रिया को इस रूप में लिखने पर

$$\tfrac{1}{2} H_2(g) + \tfrac{1}{2} I_2(g) \rightleftharpoons HI(g) \quad (7.9)$$

साम्यावस्था स्थिरांक का मान होगा–

$$K''_c = [HI] / [H_2]^{1/2}[I_2]^{1/2} = x^{1/2} = K_c^{1/2} \quad (7.10)$$

इस प्रकार यदि हम समीकरण 7.5 को n से गुणा करें, तो अभिक्रिया $nH_2(g) + nI_2(g) \rightleftharpoons 2nHI(g)$ प्राप्त होगी तथा इसके साम्यावस्था-स्थिरांक का मान K_c^n होगा। इन परिणामों को सारणी 7.4 में सारांशित किया गया है।

सारणी 7.4 एक सामान्य उत्क्रमणीय अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांकों एवं उनके गुणकों में संबंध

रासायनिक समीकरण	साम्यावस्था स्थिरांक
$aA + bB \rightleftharpoons cC + D$	K
$cC + dD \rightleftharpoons aA + bB$	$K'_c = (1/K_c)$
$naA + nbB \rightleftharpoons ncC + ndD$	$K''_c = (K_c^n)$

यहाँ यह ध्यान रखना चाहिए कि K_c व K'_c के आंकिक मान भिन्न होते हैं। इसलिए यह आवश्यक है कि साम्य-अवस्था स्थिरांक का मान लिखते समय संतुलित रासायनिक समीकरण का उल्लेख करें।

उदाहरण 7.1

500 K पर N_2 तथा H_2 से NH_3 बनने के दौरान साम्यावस्था में निम्नलिखित सांद्रताएँ प्राप्त हुईं: $[N_2] = 1.5 \times 10^{-2}$ M, $[H_2] = 3.0 \times 10^{-2}$ M तथा $[NH_3] = 1.2 \times 10^{-2}$ M, साम्यावस्था स्थिरांक की गणना कीजिए।

हल

अभिक्रिया $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ के लिए साम्य स्थिरांक इस रूप में लिखा जा सकता है–

$$K_c = \frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3}$$

$$= \frac{(1.2\times10^{-2})^2}{(1.5\times10^{-2})(3.0\times10^{-2})^3}$$

$$= 0.106 \times 10^4 = 1.06 \times 10^3$$

उदाहरण 7.2

800 K पर अभिक्रिया $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ के लिए साम्यावस्था सांद्रताएँ निम्नलिखित हैं–

$N_2 = 3.0 \times 10^{-3}M$, $O_2 = 4.2 \times 10^{-3}M$

तथा $NO = 2.8 \times 10^{-3}M$

अभिक्रिया के लिए K_c का मान क्या होगा?

हल

अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक इस प्रकार लिखा जा सकता है–

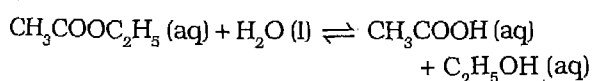
$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$$

$$= \frac{(2.8\times10^{-3}M)^2}{(3.0\times10^{-3}M)(4.2\times10^{-3}M)} = 0.622$$

7.4 समांग साम्यावस्था

किसी समांग निकाय में सभी अभिकारक एवं उत्पाद एक समान प्रावस्था में होते हैं। उदाहरण के लिए–गैसीय अभिक्रिया $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ में अभिकारक तथा उत्पाद सभी समांग गैस-प्रावस्था में हैं।

इसी प्रकार

$$CH_3COOC_2H_5(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + C_2H_5OH(aq)$$

तथा $Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}(aq)$ अभिक्रियाओं में सभी अभिकारक तथा उत्पाद समांग विलयन-प्रावस्था में हैं। अब हम कुछ समांग अभिक्रियाओं के साम्यावस्था-स्थिरांक के बारे में पढ़ेंगे।

7.4.1 गैसीय निकाय में साम्यावस्था स्थिरांक (K_p)

हमने अभी तक अभिकारकों एवं उत्पादों के मोलर सांद्रण के रूप में साम्यावस्था स्थिरांक को व्यक्त किया है तथा इसे प्रतीक K_c द्वारा दर्शाया है। गैसीय अभिक्रियाओं के लिए साम्यावस्था स्थिरांक को आंशिक दाब के रूप में प्रदर्शित करना अधिक सुविधाजनक है।

आदर्श गैस-समीकरण (एकक-2) को हम इस रूप में व्यक्त करते हैं–

$$pV = nRT$$

या

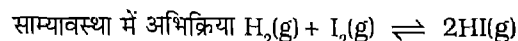
$$p = \frac{n}{V}RT$$

यहाँ दाब (p) को bar में, गैस की मात्रा को मोलों की संख्या 'n' द्वारा आयतन, 'V' को लिटर (L) में तथा ताप को केल्विन (K) में व्यक्त करने पर $p = cRT\left(\frac{n}{V} = c\right)$ स्थिरांक 'R' का मान 0.0831 bar L $mol^{-1}K^{-1}$ होता है।

जब n/V को हम mol/L में व्यक्त करते हैं, तो यह सांद्रण 'c' दर्शाता है। अतः

$$p = cRT$$

स्थिर ताप पर गैस का दाब उसके सांद्रण के समानुपाती होता है, अर्थात् $p \,\alpha$ [गैस] अतः उक्त संबंध को $p =$ [गैस] RT के रूप में भी लिखा जा सकता है।

साम्यावस्था में अभिक्रिया $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

के लिए $K_c = \frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]}$

$$\text{अथवा } K_c = \frac{(p_{HI})^2}{(p_{H_2})(p_{I_2})} \quad (7.12)$$

चूँकि $p_{HI} = [HI(g)]RT$ $p_{H_2} = [H_2(g)]RT$

तथा $p_{I_2} = [I_2(g)]RT$

इसलिए

$$K_p = \frac{(p_{HI})^2}{(p_{H_2})(p_{I_2})} = \frac{[HI(g)]^2[RT]^2}{[H_2(g)]RT.[I_2(g)]RT}$$

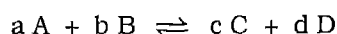
$$= \frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]} = K_c \quad (7.13)$$

उपरोक्त उदाहरण में $K_p = K_c$, हैं अर्थात् दोनों साम्यावस्था स्थिरांकों के मान बराबर हैं, किंतु यह हमेशा सत्य नहीं होता है। उदाहरण के लिए – अभिक्रिया $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ में

$$K_p = \frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{N_2})(p_{H_2})^3} = \frac{[NH_3(g)]^2[RT]^2}{[N_2(g)]RT.[H_2(g)]^3(RT)^3}$$

$$= \frac{[NH_3(g)]^2[RT]^{-2}}{[N_2(g)][H_2(g)]^3} = K_c(RT)^{-2}$$

अर्थात् $K_p = K_c(RT)^{-2}$ होगा। (7.14)

इस प्रकार एक समांगी गैसीय अभिक्रिया

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$K_p = \frac{(p_C^c)(p_D^d)}{(p_A^a)(p_B^b)} = \frac{[C]^c[D]^d(RT)^{(c+d)}}{[A]^a[B]^b(RT)^{(a+b)}}$$

$$= \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}(RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_p = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}(RT)^{\Delta n} = K_c(RT)^{\Delta n} \quad (7.15)$$

यहाँ संतुलित रासायनिक समीकरण में Δn = [(गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या)−(अभिकारकों के मोलों की संख्या)] है। यह आवश्यक है कि K_p की गणना करते समय दाब का मान bar में रखना चाहिए, क्योंकि दाब की प्रामाणिक अवस्था 1 bar है। एकक 1 से हमें ज्ञात है कि 1 pascal, Pa = 1 Nm^{-2} तथा 1 bar = 10^5Pa।

सारणी 7.5 में कुछ चयनित अभिक्रियाओं के लिए K_p के मान दिए गए हैं।

सारणी 7.5 में कुछ चयनित अभिक्रियाओं के साम्यावस्था स्थिरांक K_p के मान

अभिक्रिया	ताप /K	K_p
$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3$	298	6.8×10^5
	400	41
	500	3.6×10^{-2}
$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$	298	4.0×10^{24}
	500	2.5×10^{10}
	700	3.0×10^4
$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$	298	0.98
	400	47.9
	500	1700

उदाहरण 7.3

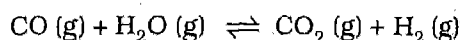
500 K पर PCl_5, PCl_3 और Cl_2 साम्यावस्था में हैं तथा सांद्रताएँ क्रमश: 1.41 M, 1.59 M एवं 1.59 M हैं। अभिक्रिया $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ के लिए K_c की गणना कीजिए।

हल

उपरोक्त अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक इस रूप में प्रकट किया जा सकता है−

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(1.59)^2}{(1.41)} = 1.79$$

उदाहरण 7.4

इस अभिक्रिया के लिए 800 K पर $K_c = 4.24$ है−

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

800 K पर CO_2 एवं H_2, CO तथा H_2O के साम्य पर सांद्रताओं की गणना कीजिए, यदि प्रारंभ में केवल CO तथा H_2O ही उपस्थित हों तथा प्रत्येक की सांद्रता 0.1 M हो।

हल

निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए: $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$

प्रारंभ में : 0.1M 0.1M 0 0

साम्य पर (0.1−x)M (0.1−x)M xM xM

जहाँ CO_2, H_2 की साम्य पर मात्रा (x) है।

अत: साम्य स्थिरांक को इस प्रकार लिखा जा सकता है−

$K_c = x^2/(0.1-x)^2 = 4.24$

$x^2 = 4.24(0.01 + x^2 - 0.2x)$

$x^2 = 0.0424 + 4.24x^2 - 0.848x$

$3.24x^2 - 0.848x + 0.0424 = 0$

a = 3.24, b = − 0.848, c = 0.0424

एक द्विघात समीकरण के लिए $ax^2 + bx + c = 0$,

$$x = \frac{\left(-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}\right)}{2a}$$

x = 0.848

$\pm\sqrt{(0.848)^2 - 4(3.24)(0.0424)}/(3.24\times 2)$

$x = (0.848 \pm 0.4118)/ 6.48$

$x_1 = (0.848 - 0.4118)/6.48 = 0.067$

$x_2 = (0.848 + 0.4118)/6.48 = 0.194$

मान 0.194 की उपेक्षा की जा सकती है, क्योंकि यह अभिकारकों की सांद्रता बतलाएगा, जो प्रारंभिक सांद्रता से अधिक है।

अत: साम्यावस्था पर सांद्रताएँ ये हैं,

$[CO_2] = [H_2] = x = 0.067$ M

$[CO] = [H_2O] = 0.1 - 0.067 = 0.033$ M

उदाहरण 7.5

इस साम्य $2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$ हेतु 1069 K ताप पर साम्य स्थिरांक K_c का मान 3.75×10^{-6} है। इस ताप पर उक्त अभिक्रिया के लिए K_p की गणना कीजिए।

हल

हम जानते हैं कि

$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$

उपरोक्त अभिक्रिया के लिए,

$\Delta n = (2+1) - 2 = 1$

$K_p = 3.75 \times 10^{-6} (0.0831 \times 1069)$

$K_p = 0.033$

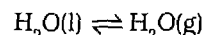
साम्यावस्था स्थिरांक के मात्रक

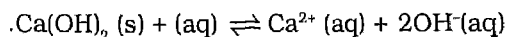
साम्यावस्था K_c का मान निकालते समय सांद्रण को mol L^{-1} में तथा K_p का मान निकालते समय आंशिक दाब को Pa, kPa, bar अथवा atm में व्यक्त किया जाता है। इस प्रकार साम्यावस्था स्थिरांक का मात्रक सांद्रता या दाब के मात्रक पर आधारित है। यदि साम्यावस्था व्यंजक के अंश में घातांकों का योग हर में घातांकों के योग के बराबर हो। अभिक्रिया $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI$, K_c तथा K_p में कोई मात्रक नहीं होता। $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, K_c का मात्रक mol/L तथा K_p का मात्रक bar है।

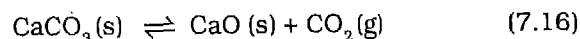
यदि अभिकारकों एवं उत्पादों को प्रमाणिक अवस्था में लिया जाए तो साम्यावस्था स्थिरांकों को विमाहीन (Dimensionless) मात्राओं में व्यक्त करते हैं। अभिकारकों एवं उत्पादों को प्रामाणिक अवस्था में शुद्ध गैस की प्रामाणिक अवस्था एक bar होती है। इस प्रकार 4 bar दाब प्रामाणिक अवस्था के सापेक्ष में 4 bar/ 1 bar = 4 होता है, जो विमाहीन है। एक विलेय के लिए प्रामाणिक अवस्था (C_0) 1 मोलर विलयन है तथा अन्य सांद्रताएँ इसी के सापेक्ष में मापी जाती हैं। साम्यस्थिरांक का आंकित मान चुनी हुई प्रामाणिक अवस्था पर निर्भर करता है। इस प्रकार इस प्रणाली में K_p तथा K_c दोनों विमाहीन राशियाँ हैं किंतु उनका आंकिक मान *भिन्न प्रमाणिक अवस्था होने के कारण भिन्न हो सकता है।*

7.5 विषमांग साम्यावस्था

एक से अधिक प्रावस्था वाले निकाय में स्थापित साम्यावस्था को 'विषमांग साम्यावस्था' कहा जाता है। उदाहरण के लिए–एक बंद पात्र में जल-वाष्प एवं जल-द्रव के बीच स्थापित साम्यावस्था 'विषमांग साम्यावस्था' है।

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

इस उदाहरण में एक गैस प्रावस्था तथा दूसरी द्रव प्रावस्था है। इसी तरह ठोस एवं इसके संतृप्त विलयन के बीच स्थापित साम्यावस्था भी विषमांग साम्यावस्था है। जैसे–

$$Ca(OH)_2\,(s) + (aq) \rightleftharpoons Ca^{2+}\,(aq) + 2OH^-(aq)$$

विषमांग साम्यावस्थाओं में अधिकतर शुद्ध ठोस या शुद्ध द्रव भाग लेते हैं। विषमांग साम्यावस्था (जिसमें शुद्ध ठोस या शुद्ध द्रव हो) के साम्यावस्था-व्यंजक को सरल बनाया जा सकता है, क्योंकि शुद्ध ठोस एवं शुद्ध द्रव का मोलर सांद्रण उनकी मात्रा पर निर्भर नहीं होता, बल्कि स्थिर होता है। दूसरे शब्दों में–साम्यावस्था पर एक पदार्थ 'X' की मात्रा कुछ भी हो, [X(s)] एवं [X(l)] के मान स्थिर होते हैं। इसके विपरीत यदि *'X' की मात्रा किसी निश्चित आयतन में बदलती है, तो [X(g)]* तथा [X(aq)] के मान भी बदलते हैं। यहाँ हम एक रोचक एवं महत्त्वपूर्ण विषमांग रासायनिक साम्यावस्था केल्सियम कार्बोनेट के तापीय वियोजन पर विचार करेंगे–

$$CaCO_3\,(s) \rightleftharpoons CaO\,(s) + CO_2\,(g) \qquad (7.16)$$

उपरोक्त समीकरण के आधार पर हम लिख सकते हैं कि

$$K_c = \frac{[CaO(s)][CO_2(g)]}{[CaCO_3(s)]}$$

चूँकि $[CaCO_3(s)]$ एवं $[CaO(s)]$ दोनों स्थिर हैं। इसलिए उपरोक्त अभिक्रिया के लिए सरलीकृत साम्यावस्था स्थिरांक

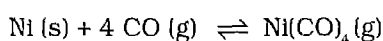
$$K_c = [CO_2(g)] \text{ या } K_p = p_{CO_2}$$

इससे स्पष्ट होता है कि एक निश्चित ताप पर $CO_2(g)$

की एक निश्चित सांद्रता या दाब CaO(s) तथा $CaCO_3$(s) के साथ साम्यावस्था में रहता है। प्रयोग करने पर यह पता चलता है कि 1100 K पर $CaCO_3$(s) एवं CaO (s) के साथ साम्यावस्था में उपस्थित CO_2 का दाब 2.0×10^5 Pa है। इसलिए उपरोक्त अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक का मान इस प्रकार होगा–

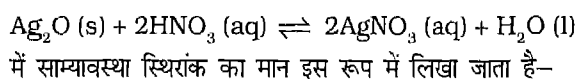
$$K_p = p_{CO_2} = 2\times10^5 \text{ Pa} / 10^5 \text{ Pa} = 2.00$$

इसी प्रकार निकैल, कार्बन मोनोऑक्साइड एवं निकैल कार्बोनिल के बीच स्थापित विषमांग साम्यावस्था (निकैल के शुद्धिकरण में प्रयुक्त) समीकरण –

$$Ni (s) + 4 CO (g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4 (g)$$

में साम्यावस्था स्थिरांक का मान इस रूप में लिखा जाता है–

$$K_c = \frac{[Ni(CO)_4]}{[CO]^4}$$

यह ध्यान रहे कि साम्यावस्था स्थापित होने के लिए शुद्ध पदार्थों की उपस्थिति आवश्यक है (भले ही उनकी मात्रा थोड़ी हो), किंतु उनके सांद्रण या दाब-साम्यावस्था स्थिरांक के व्यंजक में नहीं होंगे। अत: सामान्य स्थिति में शुद्ध द्रव एवं शुद्ध ठोस को साम्यावस्था-स्थिरांक के व्यंजक में नहीं लिखा जाता है। अभिक्रिया–

$$Ag_2O (s) + 2HNO_3 (aq) \rightleftharpoons 2AgNO_3 (aq) + H_2O (l)$$

में साम्यावस्था स्थिरांक का मान इस रूप में लिखा जाता है–

$$K_c = \frac{[AgNO_3]^2}{[HNO_3]^2}$$

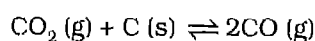
उदाहरण 7.6

अभिक्रिया $CO_2 (g) + C (s) \rightleftharpoons 2CO (g)$, के लिए 1000 K पर K_p का मान 3.0 है। यदि प्रारंभ में $p_{CO_2} = 0.48$ bar तथा $p_{CO} = 0$ bar हो तथा शुद्ध ग्रेफाइट उपस्थित हो, तो CO तथा CO_2 के साम्य पर आंशिक दाबों की गणना कीजिए।

हल

इस अभिक्रिया के लिए–

यदि अभिकृत हुई CO_2 की मात्र x हो तो–

$$CO_2 (g) + C (s) \rightleftharpoons 2CO (g)$$

प्रारंभ में : 0.48 bar 0

साम्य पर : (0.48 – x)bar 2x bar

$$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$$

$K_p = (2x)^2/(0.48 - x) = 3$

$4x^2 = 3(0.48 - x)$

$4x^2 = 1.44 - x$

$4x^2 + 3x - 1.44 = 0$

$a = 4, b = 3, c = -1.44$

$$x = \frac{\left(-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}\right)}{2a}$$

$= [-3 \pm \sqrt{(3)^2 - 4(4)(-1.44)}]/2 \times 4$

$= (-3 \pm 5.66)/ 8$

(चूँकि x का मान ऋणात्मक नहीं होता, अत: इस मान की उपेक्षा कर देते हैं।)

$x = 2.66/8 = 0.33$

साम्य पर आंशिक दाबों के मान इस प्रकार होंगे–

$p_{CO} = 2x = 2 \times 0.33 = 0.66$ bar

$p_{CO_2} = 0.48 - x = 0.48 - 0.33 = 0.15$ bar

7.6 साम्यावस्था स्थिरांक के अनुप्रयोग

साम्यावस्था-स्थिरांक के अनुप्रयोगों पर विचार करने से पहले हम इसके निम्नलिखित महत्त्वपूर्ण लक्षणों पर ध्यान दें–

क. साम्यावस्था-स्थिरांक का व्यंजक तभी उपयोगी होता है, जब अभिकारकों एवं उत्पादों की सांद्रता साम्यावस्था पर स्थिर हो जाए।

ख. साम्यावस्था-सिथरांक का मान अभिकारकों एवं उत्पादों की प्रारंभिक सांद्रता पर निर्भर नहीं करता है।

ग. स्थिरांक का मान एक संतुलित समीकरण द्वारा व्यक्त रासायनिक क्रिया के लिए निश्चित ताप पर विशिष्ट होता है, जो ताप बदलने के साथ बदलता है।

घ. उत्क्रम अभिक्रिया का साम्यावस्था-स्थिरांक अग्रवर्ती अभिक्रिया के साम्यावस्था-स्थिरांक के मान का व्युत्क्रम होता है।

ङ. किसी अभिक्रिया का साम्यावस्था-स्थिरांक K उस संगत अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक से संबंधित होता है जिसका समीकरण मूल अभिक्रिया के समीकरण में किसी

छोटे पूर्णांक से गुणा या भाग देने पर प्राप्त होता है।

अब हम साम्यावस्था स्थिरांक के अनुप्रयोगों पर विचार करेंगे तथा इसका प्रयोग निम्नलिखित बिंदुओं से संबंधित प्रश्नों के उत्तर देने में करेंगे।

- साम्यावस्था-स्थिरांक के परिमाण की सहायता से अभिक्रिया की सीमा का अनुमान लगाना।
- अभिक्रिया की दिशा का पता लगाना एवं
- साम्यावस्था-सांद्रण की गणना करना।

7.6.1 अभिक्रिया की सीमा का अनुमान लगाना

साम्यावस्था-स्थिरांक का आंकिक मान अभिक्रिया की सीमा को दर्शाता है, परंतु यह जानना महत्त्वपूर्ण है कि साम्यावस्था यह नहीं बतलाती है कि वह किस दर पर प्राप्त हुई है। K_c या K_p का परिमाण उत्पादों की सांद्रता के समानुपाती होता है (क्योंकि यह साम्यावस्था-स्थिरांक व्यंजक के अंश (Numerator) में लिखा जाता है) तथा क्रियाकारकों की सांद्रता के व्युत्क्रमानुपाती होता है (क्योंकि यह व्यंजक के हर (Denominator) में लिखी जाती है)। साम्यावस्था स्थिरांक K का उच्च मान उत्पादों की उच्च सांद्रता का द्योतक है। इसी प्रकार K का निम्न मान उत्पादों के निम्न मान को दर्शाता है।

साम्य मिश्रणों के संघटन से संबंधित निम्नलिखित सामान्य नियम बना सकते हैं:

यदि $K_c > 10^3$ हो, तो उत्पाद अभिकारक की तुलना में ज्यादा बनेंगे। यदि K का मान काफी ज्यादा है, तो अभिक्रिया लगभग पूर्णता के निकट होती है। उदाहरणार्थ–

(क) 500 K पर H_2 तथा O_2 की अभिक्रिया साम्यावस्था हेतु स्थिरांक $K_c = 2.4 \times 10^{47}$।

(ख) 300 K पर $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$; $K_c = 4.0 \times 10^{31}$

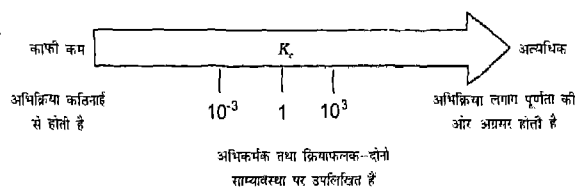
(ग) 300 K पर $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$; $K_c = 5.4 \times 10^{18}$

यदि $K_c < 10^{-3}$, अभिकारक की तुलना में उत्पाद कम होंगे। यदि K_c का मान अल्प है, तो अभिक्रिया दुर्लभ अवस्था में ही संपन्न होती है। निम्नलिखित उदाहरणों द्वारा यह स्पष्ट हो जाता है–

(क) 500 K पर H_2O का H_2 तथा O_2 में विघटन का साम्य-स्थिरांक बहुत कम है $K_c = 4.1 \times 10^{-48}$

(ख) 298 K पर $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$; $K_c = 4.8 \times 10^{-31}$

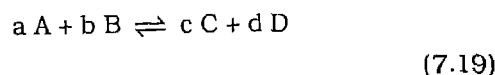
यदि K_c 10^{-3} से 10^3 की परास (Range) में होता है, तो उत्पाद तथा अभिकारक दोनों की सांद्रताएँ संतोषजनक होती हैं। निम्नलिखित उदाहरण पर विचार करने पर–

(क) 700 K पर H_2 तथा I_2 से HI बनने पर $K_c = 57.0$ है।

चित्र 7.6 K_c पर अभिक्रिया की सीमा का निर्भर करना

(ख) इसी प्रकार एक अन्य अभिक्रिया N_2O_4 का NO_2 में विघटन है, जिसके लिए 25°C पर $K_c = 4.64 \times 10^{-3}$, जो न तो कम है और न ज्यादा। अतः साम्य मिश्रण में N_2O_4 तथा NO_2 की सांद्रताएँ संतोषजनक होंगी। इस सामान्यीकरण को चित्र 7.7 में दर्शाया गया है।

7.6.2 अभिक्रिया की दिशा का बोध

अभिकारक एवं उत्पादों के किसी अभिक्रिया-मिश्रण में अभिक्रिया की दिशा का पता लगाने में भी साम्यावस्था स्थिरांक का उपयोग किया जाता है। इसके लिए हम अभिक्रिया भागफल (Reaction Quotient) 'Q' की गणना करते हैं। साम्यावस्था स्थिरांक की ही तरह अभिक्रिया भागफल को भी अभिक्रिया की किसी भी स्थिति के लिए परिभाषित (मोलर सांद्रण से Q_c तथा आंशिक दाब से Q_p) किया जा सकता है। किसी सामान्य अभिक्रिया के लिए

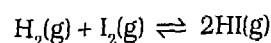
$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D \quad (7.19)$$

$$Q_c = [C]^c[D]^d / [A]^a[B]^b \quad (7.20)$$

यदि $Q_c > K_c$ हो, तो अभिक्रिया अभिकारकों की ओर अग्रसरित होगी (विपरीत अभिक्रिया)

यदि $Q_c < K_c$ हो, तो अभिक्रिया उत्पादों की ओर अग्रसरित होगी,

यदि $Q_c = K_c$ हो, तो अभिक्रिया मिश्रण साम्यावस्था में है।

H_2 के साथ I_2 की गैसीय अभिक्रिया पर विचार करते हैं–

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

$$700\text{ K पर } K_c = 57.0$$

माना कि हमने $[H_2]_t = 0.10M$, $[I_2]_t = 0.20$ M

और $[HI]_t = 0.40$ M. लिया

(सांद्रता संकेत पर पादांक t का तात्पर्य यह है कि सांद्रताओं का मापन किसी समय t पर किया गया है, न कि साम्य पर।)

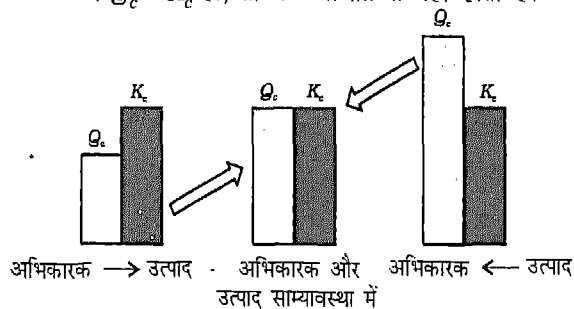
इस प्रकार, अभिक्रिया भागफल Q_c अभिक्रिया की इस स्थिति में दिया गया है–

$Q_c = [HI]_t^2 / [H_2]_t [I_2]_t = (0.40)^2 / (0.10) \times (0.20) = 8.0$

इस समय Q_c (8.0), K_c (57.0) के बराबर नहीं है। अतः $H_2(g)$, $I_2(g)$ तथा HI(g) का मिश्रण साम्य में नहीं है। इसीलिए $H_2(g)$ व $I_2(g)$ अभिक्रिया करके और अधिक HI(g) बनाएँगे तथा उनके सांद्रण तब तक घटेंगे, जब तक $Q_c = K_c$ न हो जाए।

अभिक्रिया-भागफल Q_c, तथा K_c के मानों की तुलना करके अभिक्रिया-दिशा का बोध करने में उपयोगी हैं।

इस प्रकार, अभिक्रिया की दिशा के संबंध में हम निम्नलिखित सामान्य धारणा बना सकते हैं–

- यदि $Q_c < K_c$ हो, तो नेट अभिक्रिया बाईं से दाईं ओर अग्रसरित होती है।
- यदि $Q_c > K_c$ हो, तो नेट अभिक्रिया दाईं से बाईं ओर अग्रसरित होती है।
- यदि $Q_c = K_c$ हो, तो नेट अभिक्रिया नहीं होती है।

चित्र : 7.7 अभिक्रिया की दिशा का बोध

उदाहरण 7.7

$2A \rightleftharpoons B + C$ अभिक्रिया के लिए K_c का मान 2×10^{-3} है।

दिए गए समय में अभिक्रिया-मिश्रण का संघटन [A] = [B] = [C] = 3×10^{-4} M है। अभिक्रिया कौन सी दिशा में अग्रसित होगी?

हल

अभिक्रिया के लिए अभिक्रिया भागफल $Q_c = \frac{[B][C]}{[A]^2}$

$[A] = [B] = [C] = 3 \times 10^{-4}$ M

$$Q_c = \frac{[3 \times 10^{-4}][3 \times 10^{-4}]}{[3 \times 10^{-4}]^2} = 1$$

इस प्रकार $Q_c > K_c$ इसलिए अभिक्रिया विपरीत दिशा में अग्रसित होती है।

7.6.3 साम्य सांद्रताओं की गणना

यदि प्रारंभिक सांद्रता ज्ञात हो, लेकिन साम्य सांद्रता ज्ञात नहीं हो, तो निम्नलिखित तीन पदों से उसे प्राप्त करेंगे–

पद 1 : अभिक्रिया के लिए संतुलित समीकरण लिखो।

पद 2 : संतुलित समीकरण के लिए एक सारणी बनाएँ, जिसमें अभिक्रिया में सन्निहित प्रत्येक पदार्थ को सूचीबद्ध किया हो:

(क) प्रारंभिक सांद्रता

(ख) साम्यावस्था पर जाने के लिए सांद्रता में परिवर्तन और

(ग) साम्यावस्था सांद्रता

सारणी बनाने में किसी एक अभिकारक की सांद्रता को x के रूप में, जो साम्यावस्था पर है को परिभाषित करें और फिर अभिक्रिया की रससमीकरणमितीय से अन्य पदार्थों की सांद्रता को x के रूप में व्यक्त करें।

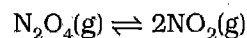
पद 3 : x को हल करने के लिए साम्य समीकरण में साम्य सांद्रताओं को प्रतिस्थापित करते हैं। यदि आपको वर्ग समीकरण हल करना हो, तो वह गणितीय हल चुनें, जिसका रासायनिक अर्थ हो।

पद 4 : परिकलित मान के आधार पर साम्य सांद्रताओं की गणना करें।

पद 5 : इन्हें साम्य समीकरण में प्रतिस्थापित कर अपने परिणाम की जाँच करें।

उदाहरण 7.8

13.8 ग्राम N_2O_4 को 1 L पात्र में रखा जाता है तो इस प्रकार साम्य स्थापित होता है–

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

यदि साम्यावस्था पर कुल दाब 9.15 bar पाया गया, तो K_c, K_p तथा साम्यावस्था पर आंशिक दाब की गणना कीजिए।

हल

हम जानते हैं कि $pV = nRT$

कुल आयतन (V) = 1 L

अणुभार $(N_2O)_4$ = 92 g

गैस के मोल = 13.8 g/92 g

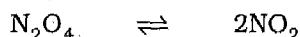
= 0.15

गैस-स्थिरांक (R) = 0.083 bar L मोल$^{-1}$ K^{-1}

ताप = 400 K

$pV = nRT$

$p \times 1$ लिटर = 0.15 मोल × (0.083 bar L mol^{-1} K^{-1}) × 400 K

$p = 4.98$ bar

	N_2O_4	⇌	$2NO_2$
प्रारंभ में	4.98 bar		0
साम्य पर	(4.98 − x) bar		2x bar

अतः साम्य पर $p_{कुल} = p_{N_2O_4} + p_{NO_2}$

$9.15 = (4.98 - x) + 2x$

$9.15 = 4.98 + x$

$x = 9.15 - 4.98 = 4.17$ bar

साम्यावस्था पर आंशिक दाब,

$p_{N_2O_4} = 4.98 - 4.17 = 0.81$ bar

$p_{NO_2} = 2x = 2 \times 4.17 = 8.34$ bar

$K_p = (p_{NO_2})^2 / p_{N_2O_4}$

$= (8.34)^2/0.81 = 85.87$

$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$

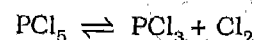
$85.87 = K_c(0.083 \times 400)^1$

$K_c = 2.586 = 2.6$

उदाहरण 7.9

380 K पर 3.00 मोल PCl_5 को 1 L बंद पात्र में रखा जाता है। साम्यावस्था पर मिश्रण का संघटन ज्ञात कीजिए यदि $K_c = 1.80$ है।

हल

$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
प्रारंभ में	3.0	0	0
साम्य पर	(3-x)	x	x

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}$$

$1.8 = x^2/(3 - x)$

$x^2 + 1.8x - 5.4 = 0$

$x = [-1.8 \pm \sqrt{(1.8)^2 - 4(-5.4)}]/2$

$x = [-1.8 \pm \sqrt{3.24 + 21.6}]/2$

$x = [-1.8 \pm 4.98]/2$

$x = [-1.8 + 4.98]/2 = 1.59$

$[PCl_5] = 3.0 - x = 3 - 1.59 = 1.41$ M

$[PCl_3] = [Cl_2] = x = 1.59$ M

7.7 साम्यावस्था स्थिरांक K, अभिक्रिया भागफल Q तथा गिब्स ऊर्जा G में संबंध

किसी अभिक्रिया के लिए K_c का मान अभिक्रिया की गतिकी पर निर्भर नहीं करता है। जैसा कि आप एकक - 6 में पढ़ चुके हैं, यह अभिक्रिया की ऊष्मागतिकी, विशेषतः गिब्स ऊर्जा में परिवर्तन पर निर्भर करता है–

यदि ΔG ऋणात्मक है, तब अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित मानी जाती है तथा अग्र दिशा में संपन्न होती है।

यदि ΔG धनात्मक है, तब अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित नहीं होगी। इसकी बजाय प्रतीप अभिक्रिया हेतु ΔG ऋणात्मक होगा। अतः अग्र अभिक्रिया के उत्पाद अभिकारक में परिवर्तित हो जाएँगे।

यदि ΔG शून्य हो तो, अभिक्रिया साम्यावस्था को प्राप्त करेगी।

इस ऊष्मागतिक तथ्य की व्याख्या इस समीकरण से की जा सकती है–

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln Q \qquad (7.21)$$

जबकि $\Delta G^{\ominus}$ मानक गिब्स ऊर्जा है।

साम्यावस्था पर जब $\Delta G = 0$ तथा $Q = K_c$ हो, तो समीकरण (7.21) इस प्रकार होगी–

$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln K = 0$ (K_c के स्थान पर K मानते हुए)

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K \qquad (7.22)$$

$\ln K = -\Delta G^{\ominus} / RT$

दोनों ओर प्रतिलघु गुणक लेने पर–

$$K = e^{-\Delta G^{\ominus}/RT} \qquad (7.23)$$

अतः समीकरण 7.23 का उपयोग कर, $\Delta G^{\ominus}$ के पदों के रूप में अभिक्रिया की स्वतःप्रवर्तिता को समझाया जा सकता है–

यदि $\Delta G^{\ominus} < 0$ हो, तो $-\Delta G^{\ominus}/RT$ धनात्मक होगा। अतः $e^{-\Delta G^{\ominus}} > 1$ होने से $K > 1$ होगा, जो अभिक्रिया की स्वतःप्रवर्तिता

को दर्शाता है अथवा अग्र दिशा में उस सीमा तक होती है जिससे कि उत्पाद आधिक्य में बने।

यदि $\Delta G^{\ominus} > 0$ हो, तो $-\Delta G^{\ominus}/RT$ ऋणात्मक होगा। अतः $e^{-\Delta G^{\ominus}/RT} < 1$, होने से $K < 1$ होगा। जो अभिक्रिया की अस्वतःप्रवर्तिता दर्शाता है या अभिक्रिया अग्र दिशा में उस सीमा तक होती है, जिससे उत्पाद न्यूनतम बने।

उदाहरण 7.10

ग्लाइकोलाइसिस में ग्लूकोस के फॉस्फोराइलेशन के लिए $\Delta G^{\ominus}$ का मान 13.8 kJ mol^{-1} है। 298 K पर K_c का मान ज्ञात करें।

हल

$\Delta G^{\ominus} = 13.8 \text{ kJ mol}^{-1} = 13.8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K_c$

$\ln K_c = -13.8 \times 10^3 \text{J/mol}$

$(8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K})$

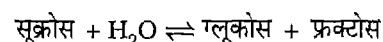
$\ln K_c = -5.569$

$K_c = e^{-5.569}$

$K_c = 3.81 \times 10^{-3}$

उदाहरण 7.11

सूक्रोस के जल-अपघटन से ग्लूकोस और फ्रक्टोस निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुसार मिलता है–

सूक्रोस + $H_2O \rightleftharpoons$ ग्लूकोस + फ्रक्टोस

300 K पर अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक K_c, 2×10^{13} है। 300 K पर $\Delta G^{\ominus}$ के मान की गणना कीजिए।

हल

$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K_c$

$\Delta G^{\ominus} = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 300\text{K} \times \ln(2 \times 10^{13})$

$\Delta G^{\ominus} = -7.64 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$

7.8 साम्य को प्रभावित करने वाले कारक

रासायनिक संश्लेषण के प्रमुख उद्देश्यों में से एक यह है कि न्यूनतम ऊर्जा के व्यय के साथ अभिकारकों का उत्पादों में अधिकतम परिवर्तन हो, जिसका अर्थ है– उत्पादों की अधिकतम लब्धि ताप तथा दाब की मध्यम परिस्थितियों में हो। यदि ऐसा नहीं होता है, तो प्रायोगिक परिस्थितियों में परिवर्तन की आवश्यकता है। उदाहरणार्थ– N_2 तथा H_2 से अमोनिया के संश्लेषण के हाबर प्रक्रम में प्रायोगिक परिस्थितियों का चयन वास्तव में आर्थिक रूप से महत्त्वपूर्ण है। विश्व में अमोनिया का वार्षिक उत्पादन 100 मिलियन टन है। इसका मुख्य उपयोग उर्वरकों के रूप में होता है।

साम्यावस्था स्थिरांक K_c प्रारंभिक सांद्रताओं पर निर्भर नहीं करता है। परंतु यदि साम्यावस्थावाले किसी निकाय में अभिकारकों या उत्पादों में से किसी एक के सांद्रण में परिवर्तन किया जाए, तो निकाय में साम्यावस्था नहीं रह पाती है तथा नेट अभिक्रिया पुनः तब तक होती रहती है, जब तक निकाय में पुनः साम्यावस्था स्थापित न हो जाए। प्रावस्था साम्यावस्था पर ताप का प्रभाव एवं ठोसों की विलेयता के बारे में हम पहले ही पढ़ चुके हैं। हम यह भी देख चुके हैं कि ताप का परिवर्तन किस प्रकार होता है। यह भी बताया जा चुका है कि किसी ताप पर यदि अभिक्रिया के साम्यावस्था-स्थिरांक का मान ज्ञात हो तो किसी प्रारंभिक सांद्रण से उस अभिक्रिया के अभिकारकों एवं उत्पादों के साम्यावस्था में सांद्रण की गणना की जा सकती है। यहाँ तक कि हमें यदि साम्यावस्था स्थिरांक का ताप के साथ परिवर्तन नहीं भी ज्ञात हो, तो नीचे दिए गए ला-शातेलिए सिद्धांत की मदद से परिस्थितियों के परिवर्तन से साम्यावस्था पर पड़नेवाले प्रभाव के बारे में गुणात्मक निष्कर्ष हम प्राप्त कर सकते हैं। इस सिद्धांत के अनुसार **किसी निकाय की साम्यावस्था परिस्थितियों को निर्धारित करनेवाले कारकों (सांद्रण, दाब एवं ताप) में से किसी में भी परिवर्तन होने पर साम्यावस्था उस दिशा में अग्रसर होती है। जिससे निकाय पर लगाया हुआ प्रभाव कम अथवा समाप्त हो जाए।** यह भी भौतिक एवं रासायनिक साम्यावस्थाओं में लागू होता है। एक साम्य मिश्रण के संघटन को परिवर्तित करने के लिए अनेक कारकों का उपयोग किया जा सकता है–

निम्नलिखित उपखंडों में हम साम्यावस्था पर सांद्रण, दाब, ताप एवं उत्प्रेरक के प्रभाव पर विचार करेंगे–

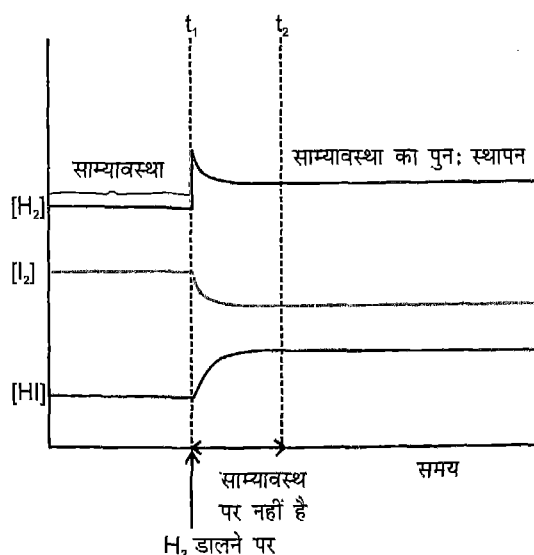
7.8.1 सांद्रता-परिवर्तन का प्रभाव

सामान्यतया जब किसी अभिकारक/उत्पाद को अभिक्रिया में मिलाने या निकालने से साम्यावस्था परिवर्तित होती है, तो इसका अनुमान 'ला-शातेलिए सिद्धांत' के आधार पर लगाया जा सकता है–

- अभिकारक/उत्पाद को मिलाने से सांद्रता पर पड़े दबाव को कम करने के लिए अभिक्रिया उस दिशा की ओर अग्रसर होती है, ताकि मिलाए गए पदार्थ का उपभोग हो सके।

- अभिकारक/उत्पाद के निष्कासन से सांद्रता पर दबाव को कम करने के लिए अभिक्रिया उस दिशा की ओर अग्रसर होती है ताकि अभिक्रिया से निकाले गए पदार्थ की पूर्ति हो सकें अन्य शब्दों में–

"जब किसी अभिक्रिया के अभिकारकों या उत्पादों में से किसी एक का भी सांद्रण साम्यावस्था पर बदल दिया जाता है, तो साम्यावस्था मिश्रण के संघटन में इस प्रकार परिवर्तन होता है कि सांद्रण परिवर्तन के कारण पड़नेवाला प्रभाव कम अथवा शून्य हो जाए।"

आइए, $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ अभिक्रिया पर विचार करें। यदि साम्यावस्था पर अभिक्रिया मिश्रण में बाहर से H_2 गैस डाली जाए, तो साम्यवस्था के पुन: स्थापन के लिए अभिक्रिया उस दिशा में अग्रसर होगी जिस में H_2 उपभोगित हो अर्थात् और अधिाक H_2 एवं I_2 क्रिया कर HI विरचित करगी तथा अंततः साम्यावस्था दाईं (अग्रिम) दिशा में विस्थापित होगी (चित्र 7.8)। यह ला-शातेलिए के सिद्धांत के अनुरुप है जिसके अनुसार अधिकारक/उत्पाद के योग की स्थिति में नई साम्यावस्था स्थापित होगी जिसमें अभिकारक/उत्पाद की सांद्रता उसके योग करने के समय से कम तथा मूल मिश्रण से अधिक होनी चाहिए।

चित्र 7.8 $H_2(g)+I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ *अभिक्रिया में साम्यावस्था पर H_2 के डालने पर अभिकारकों एवं उत्पादों के सांद्रण में परिवर्तन*

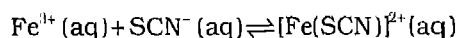
निम्नलिखित अभिक्रिया भागफल के आधार पर भी हम इसी निष्कर्ष पर पहुँच सकते हैं–

$$Q_c = [HI]^2 / [H_2][I_2]$$

यदि साम्यावस्था पर H_2 मिलाया जाता है, तो $[H_2]$ बढ़ता है और Q_c का मान K_c से कम हो जाता है। इसलिए अभिक्रिया दाईं (अग्र) दिशा की ओर से अग्रसर होती है। अर्थात् $[H_2]$ तथा $[I_2]$ घटता है और [HI] तब तक बढ़ता है, जब तक $Q_c = K_c$ न हो जाए। अर्थात् नई साम्यावस्था स्थापित न हो जाए। औद्योगिक प्रक्रमों में उत्पाद को अलग करना अधिकतर बहुत महत्त्वपूर्ण होता है। जब साम्यावस्था पर किसी उत्पाद को अलग कर दिया जाता है, तो अभिक्रिया, जो पूर्ण हुए बिना साम्यावस्था पर पहुँच गई है, पुनः अग्रिम दिशा में चलने लगती है। जब उत्पादों में से कोई गैस हो या वाष्पीकृत होने वाला पदार्थ हो, तो उत्पाद का अलग करना आसान होता है। अमोनिया के औद्योगिक निर्माण में अमोनिया का द्रवीकरण कर के, उसे अलग कर लिया जाता है जिससे अभिक्रिया अग्रिम दिशा में होती रहती है। इसी प्रकार $CaCO_3$ से CaO जो भवन उद्योग की एक महत्त्वपूर्ण सामग्री है, के औद्योगिक निर्माण में भट्टी से CO_2 को लगातार हटाकर अभिक्रिया पूर्ण कराई जाती है। यह याद रखना चाहिए कि उत्पाद लगातार हटाते रहने से Q_c का मान K_c से हमेशा कम बना रहता है, जिससे अभिक्रिया अग्रिम दिशा में होती रहती है।

सांद्रता का प्रभाव-एक प्रयोग

इसे निम्नलिखित अभिक्रिया द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है–

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}(aq)$$

पीला रंगहीन गाढ़ा लाल

$$K_c = \frac{[Fe(SCN)]^{2+}(aq)}{[Fe^{3+}(aq)][SCN^-(aq)]} \qquad (7.25)$$

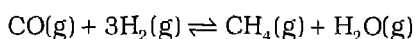
एक परखनली में आयरन (III) नाइट्रेट विलयन का 1mL लेकर उसमें दो बूँद पोटैशियम थायोसाइनेट विलयन डालकर परखनली को हिलाने पर विलयन का रंग लाल हो जाता है, जो $[Fe(SCN)]^{2+}$ बनने के कारण होता है। साम्यावस्था स्थापित होने पर रंग की तीव्रता स्थिर हो जाती है। अभिकारक या उत्पाद को अभिक्रिया की साम्यावस्था पर मिलाने से साम्यावस्था को अग्रिम या प्रतीप दिशाओं में अपनी इच्छानुसार विस्थापित कर सकते हैं। $[Fe^{3+}]/[SCN^-]$ आयनों की कमी करने वाले अभिकारकों को मिलाने पर साम्य विपरीत दिशा में विस्थापित कर सकते हैं। जैसे–ऑक्जेलिक अम्ल $(H_2C_2O_4)$, Fe^{3+}

आयन से क्रिया करके स्थायी संकुल आयन $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ बनाते हैं। अत: मुक्त Fe^{3+} आयन की सांद्रता कम हो जाती है। ला-शातेलिए सिद्धांत के अनुसार Fe^{3+} आयन को हटाने से उत्पन्न सांद्रता दबाव को $[Fe(SCN)]^{2+}$ के वियोजन द्वारा Fe^{3+} आयनों की पूर्ति कर मुक्त किया जाता है। चूँकि $[Fe(SCN)]^{2+}$ की सांद्रता घटती है, अत: लाल रंग की तीव्रता कम हो जाती है। जलीय $HgCl_2$ मिलाने पर भी लाल रंग की तीव्रता कम होती है।

क्योंकि Hg^{2+} आयन, SCN^- आयनों के साथ अभिक्रिया कर स्थायी संकुल आयन $[Hg(SCN)_4]^{-2}$ बनाते हैं। मुक्त SCN^- आयनों की कमी समीकरण [7.24] में साम्य को बाईं से दाईं ओर SCN^- आयनों की पूर्ति हेतु विस्थापित करती है। पोटैशियम थायोसाइनेट मिलाने पर SCN^- का सांद्रण बढ़ जाता है। अत: इसलिए साम्यावस्था अग्र दिशा में (दाईं तरफ) बढ़ जाती है तथा विलयन के रंग की तीव्रता बढ़ जाती है।

7.8.2 दाब-परिवर्तन का प्रभाव

किसी गैसीय अभिक्रिया में आयतन परिवर्तन द्वारा दाब बदलने से उत्पाद की मात्रा प्रभावित होती है। यह तभी होता है, जब अभिक्रिया को दर्शाने वाले रासायनिक समीकरण में गैसीय अभिकारकों के मोलों की संख्या तथा गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या में भिन्नता होती है। विषमांगी साम्य पर ला-शातेलिए सिद्धांत, के प्रयुक्त करने पर ठोसों एवं द्रवों पर दाब के परिवर्तन की उपेक्षा की जा सकती है। क्योंकि ठोस/द्रव का आयतन (एवं सांद्रता) दाब पर निर्भर नहीं करता है। निम्नलिखित अभिक्रिया में–

$$CO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$$

गैसीय अभिकर्मकों ($CO + 3H_2$) के चार मोल से उत्पादों ($CH_4 + H_2O$) के दो मोल बनते हैं। उपरोक्त अभिक्रिया में साम्यावस्था मिश्रण को एक निश्चित ताप पर पिस्टन लगे एक सिलिंडर में रखकर दाब दोगुना कर उसके मूल आयतन को आधा कर दिया गया। इस प्रकार अभिकारकों एवं उत्पादों का आंशिक दाब एवं इसके फलस्वरूप उनका सांद्रण बदल गया है। अब मिश्रण साम्यावस्था में नहीं रह गया है। ला-शातेलिए सिद्धांत, लागू करके अभिक्रिया जिस दिशा में जाकर पुन: साम्यावस्था स्थापित करती है, उसका पता लगाया जा सकता है। चूँकि दाब दुगुना हो गया है, अत: साम्यावस्था अग्र दिशा (जिसमें मोलों की संख्या एवं दाब कम होता है) में अग्रसर होता है। (हम जानते हैं कि दाब गैस के मोलों की संख्या के समानुपाती होता है)। इसे अभिक्रिया भागफल Q_c द्वारा समझा जा सकता है। ऊपर दी गई मेथेन बनाने की अभिक्रिया में $[CO]$, $[H_2]$, $[CH_4]$ एवं $[H_2O]$ क्रियाभिकारकों की साम्यावस्था के सांद्रण को प्रदर्शित करते हैं। जब अभिक्रिया मिश्रण का आयतन आधा कर दिया जाता है, तो उनके आंशिक दाब एवं सांद्रण दुगुने हो जाते हैं। अब हम अभिक्रिया भागफल का मान साम्यावस्था का दुगुना मान रखकर प्राप्त कर सकते हैं।

$$Q_c = \frac{(2[CH_4])(2[H_2O])}{(2[CO])(2[H_2])^3} = \frac{4}{16}\frac{[CH_4][H_2O]}{[CO][H_2]} = \frac{K_c}{4}$$

चूँकि $Q_c < K_c$ है, अत: अभिक्रिया अग्र दिशा में अग्रसर होती है। $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$ अभिक्रिया में जब दाब बढ़ाया जाता है तो अभिक्रिया विपरीत (या उत्क्रम) दिशा में होती है, क्योंकि अग्र दिशा में मोलों की संख्या बढ़ जाती है।

7.8.3 अक्रिय गैस के योग का प्रभाव

यदि आयतन स्थिर रखते हैं और एक अक्रिय गैस (जैसे–ऑर्गन) जो अभिक्रिया में भाग नहीं लेती है, को मिलाते हैं तो साम्य अपरिवर्तित रहता है। क्योंकि स्थिर आयतन पर अक्रिय गैस मिलाने पर अभिक्रिया में भाग लेने वाले पदार्थ की मोलर सांद्रताओं अथवा दाबों में कोई परिवर्तन नहीं होता है। अभिक्रिया भागफल में परिवर्तन केवल तभी होता है जब मिलाई गई गैस अभिक्रिया में भाग लेने वाला अभिकारक या उत्पाद हो।

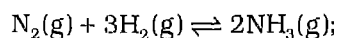
7.8.4 ताप-परिवर्तन का प्रभाव

जब कभी दाब या आयतन में परिवर्तन के कारण साम्य सांद्रता विक्षुब्ध होती है, तब साम्य मिश्रण का संघटन परिवर्तित होता है, क्योंकि अभिक्रिया भागफल (Q) साम्यावस्था स्थिरांक (K_c) के बराबर नहीं रह पाता, लेकिन जब तापक्रम में परिवर्तन होता है, साम्यावस्था स्थिरांक (K_c) का मान परिवर्तित हो जाता है। सामान्यत: तापक्रम पर स्थिरांक की निर्भरता अभिक्रिया के ΔH के चिह्न पर निर्भर करती है।

- ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया (ΔH ऋणात्मक) का साम्यावस्था स्थिरांक तापक्रम के बढ़ने पर घटता है।
- ऊष्माशेषी अभिक्रिया (ΔH धनात्मक) का साम्यावस्था स्थिरांक तापक्रम के बढ़ने पर बढ़ता है।

तापक्रम में परिवर्तन साम्यावस्था स्थिरांक एवं अभिक्रिया के वेग में परिवर्तन लाता है।

निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुसार अमोनिया का उत्पादन

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g);$$

$\Delta H = -92.38 \text{ kJ mol}^{-1}$

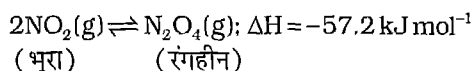
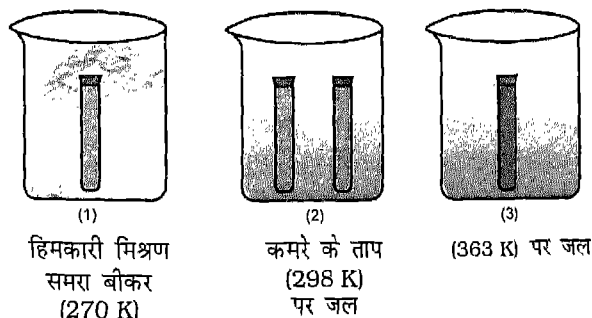
एक उष्माक्षेपी प्रक्रम है। 'ला-शातालिए सिद्धांत' के अनुसार, तापक्रम बढ़ने पर साम्यावस्था बाई दिशा में स्थानान्तरित

हो जाती है एवं अमोनिया की साम्यावस्था सांद्रता कम हो जाती है। अन्य शब्दों में, कम तापक्रम अमोनिया की उच्च लब्धि के लिए उपयुक्त है, लेकिन प्रायोगिक रूप से अत्यधिक कम ताप पर अभिक्रिया की गति धीमी हो जाती है, अतः उत्प्रेरक प्रयोग में लिया जाता है।

ताप का प्रभाव - एक प्रयोग

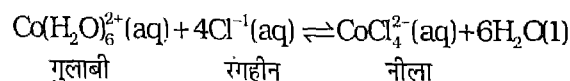
NO_2 गैस (भूरी) का N_2O_4 गैस में द्वितयन (Dimerization) की अभिक्रिया के द्वारा साम्यावस्था पर ताप का प्रभाव प्रदर्शित किया जा सकता है।

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g); \Delta H = -57.2\,kJ\,mol^{-1}$$

(भूरा) (रंगहीन)

सांद्र HNO_3 में ताँबे की छीलन डालकर हम NO_2 गैस तैयार करते हैं तथा इसे एक निकासनली की सहायता से 5mL वाली दो परखनलियों में इकट्ठा करते हैं। दोनों परखनलियों में रंग की तीव्रता समान होनी चाहिए। अब एरल्डाइट (araldit) की सहायता से परखनली के स्टॉपर (stopper) को बन्द कर देते हैं। 250mL के तीन बीकर इनपर क्रमशः 1, 2 एवं 3 अंकित करते हैं। बीकर नं. 1 को हिमकारी मिश्रण (Freezing mixture) से बीकर नं. 2 को कमरे के तापवाले जल से एवं बीकर नं. 3 को गरम (363K) जल से भर दीजिए। जब दोनों परखनलियों को बीकर नं. 2 में रखा जाता है, तब गैस के भूरे रंग की तीव्रता एक समान दिखाई देती है। कमरे के ताप वाले पानी में 8 - 10 मिनट तक परखनलियों को रखने के बाद उसे निकालकर एक परखनली को बीकर नं. 1 के जल में तथा दूसरी परखनली को बीकर नं. 3 के जल में रखिए। अभिक्रिया की दिशा पर ताप का प्रभाव इस प्रयोग से चित्रित किया जा सकता है। कम ताप पर बीकर नं. 1 में ऊष्माशोषी अग्र अभिक्रिया द्वारा N_2O_4 बनने को तरजीह मिलती है तथा NO_2 की कमी होने के कारण भूरे रंग की तीव्रता घटती है, जबकि बीकर नं. 3 में उच्च ताप पर उत्क्रम अभिक्रिया को तरजीह मिलती है, जिससे NO_2 बनता है। परिणामतः भूरे रंग की तीव्रता बढ़ जाती है।

चित्र 7.9 : अभिक्रिया $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ की साम्यावस्था पर ताप का प्रभाव

साम्यावस्था पर ताप का प्रभाव एक दूसरी ऊष्माशोषी अभिक्रिया से भी समझा जा सकता है।

$$Co(H_2O)_6^{2+}(aq) + 4Cl^{-1}(aq) \rightleftharpoons CoCl_4^{2-}(aq) + 6H_2O(l)$$

गुलाबी रंगहीन नीला

कमरे के ताप पर $[CoCl_4]^{2-}$ के कारण साम्यावस्था मिश्रण का रंग नीला हो जाता है। जब इसे हिमकारी मिश्रण में ठंडा किया जाता जाता है, तो मिश्रण का रंग $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ के कारण गुलाबी हो जाता है।

7.8.5 उत्प्रेरक का प्रभाव

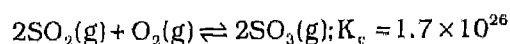
उत्प्रेरक क्रियाकारकों के उत्पादों में परिवर्तन हेतु कम ऊर्जा वाला नया मार्ग उपलब्ध करवाकर अभिक्रिया के वेग को बढ़ा देता है। यह एक ही संक्रमण-अवस्था में गुजरने वाली अग्र एवं प्रतीप अभिक्रियाओं के वेग को बढ़ा देता है, जबकि साम्यावस्था को परिवर्तित नहीं करता। उत्प्रेरक अग्र एवं प्रतीप अभिक्रिया के लिए संक्रियण ऊर्जा को समान मात्रा में कम कर देता है। उत्प्रेरक अग्र एवं प्रतीप अभिक्रिया मिश्रण पर साम्यावस्था संघटन को परिवर्तित नहीं करता है। यह संतुलित समीकरण में या साम्यावस्था स्थिरांक समीकरण में प्रकट नहीं होता है।

NH_3 के नाइट्रोजन एवं हाइड्रोजन से निर्माण पर विचार करें, जो एक अत्यंत ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है इसमें उत्पाद के कुल मोलों की संख्या अभिकारकों के मोलों से कम होती है। साम्यावस्था स्थिरांक तापक्रम को बढ़ाने से घटता है। कम ताप पर अभिक्रिया वेग घटता है एवं साम्यावस्था पर पहुँचने में अधिक समय लगता है, जबकि उच्च ताप पर क्रिया की दर संतोषजनक होती है, परंतु लब्धि कम होती है।

जर्मन रसायनज्ञ फ्रीस हाबर ने दर्शाया है कि लौह उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया संतोषजनक दर से होती है, जबकि NH_3 की साम्यावस्था सांद्रता संतोषजनक होती है। चूँकि उत्पाद के मोलो की संख्या अभिकारकों के मोलों की संख्या से कम है। अतः NH_3 का उत्पादन दाब बढ़ाकर अधिक किया जा सकता है।

NH_3 के संश्लेषण हेतु ताप एवं दाब की अनुकूलतम परिस्थितियाँ 500°C एवं 200 वायुमंडलीय दाब होती है।

इसी प्रकार, संपर्क विधि द्वारा सल्फ्यूरिक अम्ल के निर्माण में

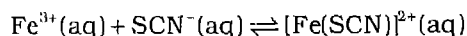
$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g); K_c = 1.7 \times 10^{26}$$

साम्यावस्था स्थिरांक के परिणाम के अनुसार अभिक्रिया को लगभग पूर्ण हो जाना चाहिए, किंतु SO_2 का SO_3 में

ऑक्सीकरण बहुत धीमी दर से होता है। प्लेटिनम अथवा डाइवैनेडियम पेन्टॉक्साईड (V_2O_5) उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया वेग काफी बढ़ जाता है।

नोट: यदि किसी अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक का मान काफी कम होता हो, तो उसमें उत्प्रेरक बहुत कम सहायता कर पाता है।

7.9 विलयन में आयनिक साम्यावस्था

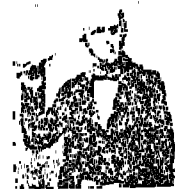
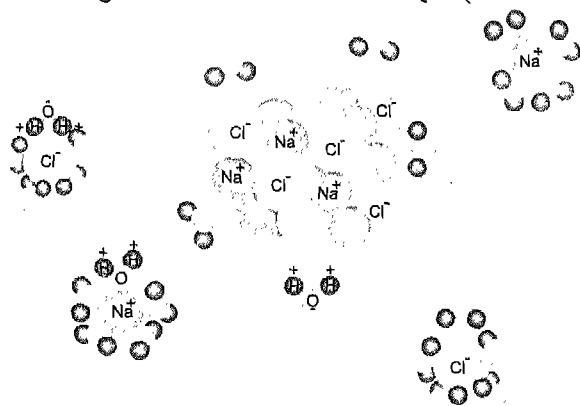
साम्य की दिशा पर सांद्रता परिवर्तन के प्रभाव वाले प्रसंग में आप निम्नलिखित आयनिक साम्य के संपर्क में आए हैं–

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}(aq)$$

ऐसे अनेक साम्य हैं, जिनमें केवल आयन सम्मिलित होते हैं यहाँ हम उन साम्यों का अध्ययन करेंगे। यह सर्वविदित है कि चीनी के जलीय विलयन में विद्युत् धारा प्रवाहित नहीं होती है, जबकि जल में साधारण नमक (सोडियम क्लोराइड) मिलाने पर इसमें विद्युत् धारा का प्रवाह होता है तथा लवण की सांद्रता बढ़ने के साथ विलयन की चालकता बढ़ती है। माइकल फैराडे ने पदार्थों को उनकी विद्युत् चालकता क्षमता के आधार पर दो वर्गों में वर्गीकृत किया– एक वर्ग के पदार्थ जलीय विलयन में विद्युत् धारा प्रवाहित करते हैं, ये 'विद्युत् अपघट्य' कहलाते हैं, जबकि दूसरे जो ऐसा नहीं करते, वैद्युत अन अपघट्य कहलाते हैं। फैराडे ने विद्युत् अपघट्यों को पुन: प्रबल एवं दुर्बल वैद्युत अपघट्यों में वर्गीकृत किया। प्रबल वैद्युत अपघट्य जल में विलेय होकर लगभग पूर्ण रूप से आयनित होते हैं, जबकि दुर्बल अपघट्य आंशिक रूप से आयनित होते हैं। उदाहरणार्थ-सोडियम क्लोराइड के जलीय विलयन में मुख्य रूप से सोडियम आयन एवं क्लोराइड आयन पाए जाते हैं, जबकि ऐसीटिक अम्ल में एसीटेट आयन एवं प्रोटॉन होते हैं। इसका कारण यह है कि सोडियम क्लोराइड का लगभग 100% आयनन होता है, जबकि ऐसीटिक अम्ल, जो दुर्बल, विद्युत्-अपघट्य है, 5% ही आयनित होता है। यह ध्यान रहे कि दुर्बल विद्युत् अपघट्यों में आयनों तथा अनायनित अणुओं के मध्य साम्य स्थापित होता है। इस प्रकार का साम्य, जिसमें जलीय विलयन में आयन पाए जाते हैं, **आयनिक साम्य** कहलाता है। अम्ल, क्षारक तथा लवण वैद्युत् अपघट्यों के वर्ग में आते हैं। ये प्रबल अथवा दुर्बल वैद्युत अपघट्यों की तरह व्यवहार करते हैं।

7.10 अम्ल, क्षारक एवं लवण

अम्ल, क्षारक एवं लवण प्रकृति में व्यापक रूप से पाए जाते हैं। जठर रस, जिसमें हाइड्रोक्लोरिक अम्ल पाया जाता है, हमारे आमाशय द्वारा प्रचुर मात्रा (1.2–1.5 L/दिन) में स्रावित होता है। यह पाचन प्रक्रिया के लिए अति आवश्यक है। सिरके का मुख्य अवयव एसीटिक अम्ल है। नीबू एवं संतरे के रस में सिट्रिक अम्ल एवं एस्कॉर्बिक अम्ल तथा इमली में टार्टरिक अम्ल पाया जाता है। अधिकांश अम्ल स्वाद में खट्टे होते हैं, लैटिन शब्द Acidus से बना 'एसिड' शब्द इनके लिए प्रयुक्त होता है, जिसका अर्थ है खट्टा। अम्ल नीले लिटमस को लाल कर देते हैं तथा धातुओं से अभिक्रिया करके डाइहाइड्रोजन उत्पन्न करते हैं। इसी प्रकार क्षारक लाल लिटमस को नीला करते हैं तथा स्वाद में कड़वे और स्पर्श में साबुनी होते हैं। क्षारक का एक सामान्य उदाहरण कपड़े धोने का सोडा है, जो

(1791–1867)

फैराडे का जन्म लंदन के पास एक सीमित साधन वाले परिवार में हुआ था। 14 वर्ष की उम्र में वह एक दयालु जिल्दसाज (Book binder) के यहाँ काम सीखने लगे। उसने उन्हें उन किताबों को पढ़ने की छूट दे दी थी। जिनकी जिल्द वह बाँधता था। भाग्यवश डेवी वह (Davy) का प्रयोगशाला सहायक बन गए तथा सन् 1813-1814 में फैराडे उनके साथ महाद्वीप की यात्रा पर चले गए। उस यात्रा के दौरान वे उस समय के कई अग्रणी वैज्ञानिकों के संपर्क में आए और उनके अनुभवों से बहुत सीखा। सन् 1825 में डेवी के बाद वे रॉयल संस्थान प्रयोगशालाओं (Royal Institute Laboratories) के निदेशक बनें तथा सन् 1833 में वे रसायन शास्त्र के प्रथम फुलेरियन आचार्य (First Fullerian Professor) बने। फैराडे का पहला महत्त्वपूर्ण कार्य-विश्लेषण रसायन में था। सन् 1821 के बाद उनका अधिकतर कार्य विद्युत् एवं चुंबकत्व तथा अन्य वैद्युत चुम्बकत्व सिद्धांतों से संबंधित थे। उन्हीं के विचारों के आधार पर 'आधुनिक क्षेत्र सिद्धांत' का प्रतिपादन हुआ। सन् 1834 में उन्होंने विद्युत् अपघटन से संबंधित दो नियमों की खोज की। फैराडे एक बहुत ही अच्छे एवं दयालु प्रकृति के व्यक्ति थे उन्होंने सभी सम्मानों को लेने से इंकार कर दिया। वे सभी वैज्ञानिक विवादों से दूर रहे। वे हमेशा अकेले काम करना पसंद करते थे। उन्होंने कभी भी सहायक नहीं रखा। उन्होंने विज्ञान को भिन्न-भिन्न तरीकों से प्रसारित (Disseminated) किया, जिसमें उनके द्वारा रॉयल संस्थान में प्रारंभ की गई प्रत्येक शुक्रवार के शाम की भाषणमाला सम्मिलित है। 'मोमबत्ती के रासायनिक इतिहास' विषय पर अपने क्रिसमस व्याख्यान के लिए वे प्रख्यात थे। उन्होंने लगभग 450 वैज्ञानिक शोधपत्र प्रकाशित किए।

धुलाई के लिए प्रयुक्त होता है। जब अम्ल एवं क्षारक को सही अनुपात में मिलाते हैं, तो वे आपस में अभिक्रिया कर के लवण देते हैं। लवणों के कुछ सामान्य उदाहरण सोडियम क्लोराइड, बेरियम सल्फेट, सोडियम नाइट्रेट आदि है। सोडियम क्लोराइड (साधारण नमक) हमारे भोजन का एक मुख्य घटक है, जो हाइड्रोक्लोरिक अम्ल एवं सोडियम हाइड्रॉक्साइड की क्रिया से प्राप्त होता है। यह ठोस अवस्था में पाया जाता है, जिसमें धनावेशित सोडियम तथा ऋणावेशित क्लोराइड आयन आपस में विपरीत आवेशित स्पीशीज़ के मध्य स्थिर वैद्युत आकर्षण के कारण गुच्छे बना लेते हैं। दो आवेशों के मध्य स्थिर वैद्युत बल माध्यम के परावैद्युतांक के व्युत्क्रमानुपाती होता है। जल सार्वत्रिक विलायक है, जिसका परावैद्युतांक 80 है। इस प्रकार जब सोडियम क्लोराइड को जल में घोला जाता है, तब आयनों के मध्य स्थित वैद्युत आकर्षण बल 80 के गुणक में दुर्बल हो जाते है, जिससे आयन विलयन में मुक्त रूप से गमन करते हैं। ये जल-अणुओं के साथ जलयोजित होकर पृथक् हो जाते हैं।

चित्र 7.10 जल में सोडियम क्लोराइड का वियोजन। Na^+ तथा Cl^- आयन ध्रुवीय जल-अणु के साथ जलयोजित होकर स्थायी हो जाते हैं।

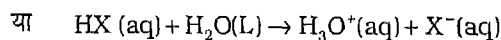
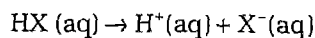
जल में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के आयनन की तुलना ऐसीटिक अम्ल के आयनन से करने पर हमें ज्ञात होता है कि यद्यपि दोनों ही ध्रुवी अणु हैं, फिर भी हाइड्रोक्लोरिक अम्ल अपने अवयवी आयनों में पूर्ण रूप से आयनित होता है, परंतु ऐसीटिक अम्ल आंशिक रूप से (<5%) ही आयनित होता है। आयनन की मात्रा इनके मध्य उपस्थित बंधों की सामर्थ्य तथा आयनों के जलयोजन की मात्रा पर निर्भर करती है। पूर्व में वियोजन तथा आयनन पद भिन्न-भिन्न अर्थों में प्रयुक्त किए जाते रहे हैं। विलेय के आयन, जो उसकी ठोस अवस्था में भी विद्यमान रहते हैं, के जल में पृथक्करण की प्रक्रिया को 'वियोजन' कहते हैं (उदाहरणार्थ-सोडियम क्लोराइड), जबकि आयनन वह प्रक्रिया है, जिसमें उदासीन अणु विलयन में टूटकर आवेशित आयन देते हैं। यहाँ हम इन दोनों पदों को अंतर्बदल कर प्रयुक्त करेंगे।

7.10.1 अम्ल तथा क्षारक की आरेनियस धारणा-

आरेनियस के सिद्धांतानुसार अम्ल वे पदार्थ हैं, जो जल में अपघटित होकर हाइड्रोजन आयन $H^+_{(aq)}$ देते हैं तथा क्षारक वे पदार्थ हैं, जो हाइड्रॉक्सिल आयन $OH^-_{(aq)}$ देते हैं। इस प्रकार जल में एक अम्ल HX का आयनन निम्नलिखित समीकरणों में से किसी एक के द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है-

$$HX\,(aq) \rightarrow H^+(aq) + X^-(aq)$$

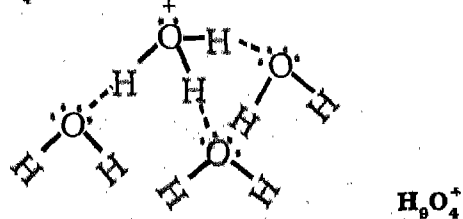
या

$$HX\,(aq) + H_2O(L) \rightarrow H_3O^+(aq) + X^-(aq)$$

एक मुक्त प्रोट्रॉन, H^+ अत्यधिक क्रियाशील होता है। स्वतंत्र रूप से जलीय विलयन में इसका अस्तित्व नहीं है। यह विलायक जल अणु के ऑक्सीजन से बंधित होकर त्रिकोणीय पिरामिडी हाइड्रोनियम आयन, H_3O^+ देता है (बॉक्स देखें)। हम $H^+(aq)$ तथा $H_3O^+(aq)$ दोनों को ही जलयोजित हाइड्रोजन आयन, जो जल अणुओं से घिरा हुआ एक प्रोटोन है, के रूप में प्रयोग में लाते हैं। इस अध्याय में इसे साधारणतः $H^+(aq)$ या $H_3O^+(aq)$ को अंतर्बदल कर प्रयोग करेंगे। इसका अर्थ जलयोजित प्रोटॉन है।

इसी प्रकार MOH सदृश्य किसी क्षारक का अणु जलीय

हाइड्रोनियम एवं हाइड्रॉक्सिल आयन

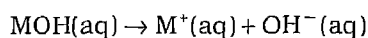
हाइड्रोजन आयन, जो स्वयं एक प्रोटॉन है, बहुत छोटा (व्यास ≈10^{-13}cm) होने एवं जल अणु पर गहन विद्युत् क्षेत्र होने के कारण स्वयं को जल-अणु पर उपस्थित दो एकाकी युग्मों में किसी एक के साथ जुड़कर H_3O^+ देता है। इस स्पीशीज़ को कई यौगिकों (उदाहरणार्थ-$H_3O^+Cl^-$) में ठोस अवस्था में पहचाना गया है। जलीय विलयन में हाइड्रोनियम आयन फिर से जलयोजित होकर $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ एवं $H_9O_4^+$ सदृश स्पीशीज़ बनाती है। इसी प्रकार हाइड्रॉक्सिल आयन जलयोजित होकर कई ऋणात्मक स्पीशीज़ $H_3O_2^-$, $H_5O_3^-$ तथा $H_7O_4^-$ आदि बनाता है।

$H_9O_4^+$

स्वांटे आरेनियस
(1859-1927)

आरेनियस का जन्म स्वीडन में उपसाला के निकट हुआ था। सन् 1884 में उन्होंने उपसाला विश्वविद्यालय में विद्युत् अपघट्य विलयन की चालकताओं पर शोध ग्रंथ (Thesis) प्रस्तुत किया। अगले 5 वर्षों तक उन्होंने बहुत यात्राएँ कीं तथा यूरोप के शोध केंद्रों पर गए। सन् 1895 में वे नव स्थापित स्टॉकहोम विश्वविद्यालय में भौतिकी के आचार्य पद पर नियुक्त किए गए सन् 1897 से 1902 तक वे इसके रेक्टर भी रहे। सन् 1905 से अपनी मृत्यु तक वे स्टॉकहोम के नोबेल संस्थान में भौतिकी रसायन के निदेशक पद पर काम करते रहे। वे कई वर्षों तक विद्युत्-अपघट्य विलयनों पर काम करते रहे। 1899 में उन्होंने एक समीकरण, जो आज सामान्यत: आरेनियस समीकरण, कहलाता है, के आधार पर अभिक्रिया-दर की ताप पर निर्भरता का वर्णन किया।

उन्होंने कई क्षेत्रों में काम किया। प्रतिरक्षा रसायन (Immuno Chemistry), ब्रह्मांड विज्ञान (Cosmology), जीवन का स्रोत (Origin In Life) तथा हिम-युग के कारण (Cause Of Ice Age) संबंधी क्षेत्रों में उनका महत्त्वपूर्ण योगदान रहा। वे ऐसे प्रथम व्यक्ति थे, जिन्होंने 'ग्रीन हाउस प्रभाव' को यह नाम देकर इसकी विवेचना की। सन् 1903 में विद्युत्-अपघट्यों के विघटन के सिद्धांत एवं रसायन विज्ञान के विकास में इसकी उपयोगिता पर उन्हें रसायन विज्ञान का नोबेल पुरस्कार मिला।

विलयन में निम्नलिखित समीकरण के अनुसार आयनित होता है–

$$MOH(aq) \rightarrow M^{+}(aq) + OH^{-}(aq)$$

हाइड्रोक्सिल आयन भी जलीय विलयन में जलयोजित रूप से रहता है (बॉक्स देखें)। परंतु आरेनियस की अम्ल-क्षारक धारणा की अनेक सीमाएँ हैं। यह केवल पदार्थों के जलीय विलयन पर ही लागू होती है। यह अमोनिया जैसे पदार्थों के क्षारीय गुणों की स्पष्ट नहीं कर पाती है, जिनमें हाइड्रॉक्सिल समूह नहीं है।

7.10.2 ब्रान्स्टेड लोरी अम्ल एवं क्षारक

डेनिश रसायनज्ञ जोहान्स बान्स्टेड (1874-1936) तथा अंग्रेज रसायनज्ञ थॉमस एम. लोरी (1874-1936) ने अम्लों एवं क्षारकों की एक अधिक व्यापक परिभाषा दी। ब्रान्स्टेड-लोरी सिद्धांत के अनुसार वे पदार्थ, जो विलयन में प्रोटॉन H^{+} देने में सक्षम हैं, अम्ल हैं तथा वे पदार्थ, जो विलयन से प्रोटोन H^{+} ग्रहण करने में सक्षम हैं, क्षारक हैं।

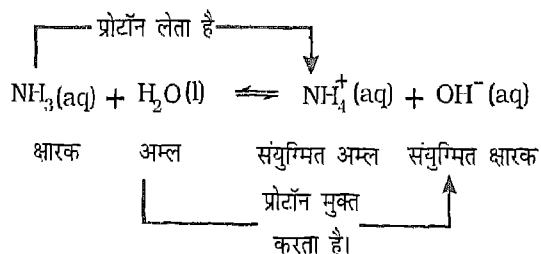
संक्षेप में अम्ल प्रोटॉनदाता तथा क्षारक प्रोटॉनग्राही हैं।

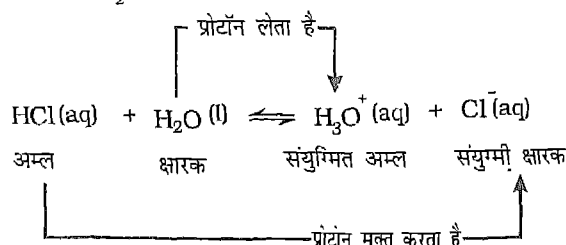
यहाँ हम NH_3 के H_2O में विलयन के उदाहरण पर विचार करें, जिसे निम्नलिखित समीकरण में दर्शाया गया है,

प्रोटॉन लेता है

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^{+}(aq) + OH^{-}(aq)$$

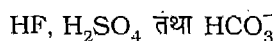
क्षारक अम्ल संयुग्मित अम्ल संयुग्मित क्षारक

प्रोटॉन मुक्त करता है।

हाइड्रॉक्सिल आयनों की उपस्थिति के कारण क्षारीय विलयन बनता है। उपरोक्त अभिक्रिया में जल प्रोटॉनदाता है तथा अमोनिया प्रोटीनग्राही है। इसलिए इन्हें क्रमश: ब्रान्सटेड अम्ल तथा क्षारक कहते हैं। उत्क्रम अभिक्रिया में प्रोटॉन NH_4^{+} से OH^{-} को स्थानांतरित होता है। यहाँ NH_4^{+} ब्रान्स्टेड अम्ल एवं OH^{-} ब्रान्स्टेड क्षारक का कार्य करते हैं। H_2O एवं OH^{-} अथवा NH_4^{+} एवं NH_3 सदृश अम्ल और क्षार के युग्म, जो क्रमश: एक प्रोटॉन की उपस्थिति या अनुपस्थिति के कारण दूसरे भिन्न हैं, **संयुग्मी अम्ल-क्षारक युग्म** कहलाते हैं। इस प्रकार H_2O का संयुग्मी क्षारक OH^{-} है तथा क्षारक NH_3 का संयुग्मी अम्ल NH_4^{+} है। यदि ब्रान्स्टेड अम्ल प्रबल है तो इसका संयुग्मी क्षारक दुर्बल होगा तथा यदि ब्रान्स्टेड अम्ल दुर्बल है, तो इसका संयुग्मी क्षारक प्रबल होगा। यहाँ ध्यान देने योग्य बात यह है कि संयुग्मी अम्ल में एक अतिरिक्त प्रोटॉन होता है तथा प्रत्येक संयुग्मी क्षार में एक प्रोट्रॉन कम होता है।

जल में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के अन्य उदाहरण पर विचार करें। HCl (aq), H_2O अणु को प्रोटॉन देकर अम्ल की भाँति एवं H_2O क्षारक की भाँति व्यवहार करता है।

उपरोक्त समीकरण से देखा जा सकता है कि जल भी एक क्षारक की भाँति व्यवहार करता है, क्योंकि यह प्रोटॉन ग्रहण करता है। जब जल HCl से प्रोटॉन ग्रहण करता है, तो H_3O^+ स्पीशीज़ का निर्माण होता है। अत: Cl^- आयन HCl अम्ल का संयुग्मी क्षारक है एवं HCl, Cl^- क्षारक का संयुग्मी अम्ल है। इसी प्रकार, H_2O भी H_3O^+ अम्ल का संयुग्मी क्षारक एवं H_3O^+, H_2O क्षारक का संयुग्मी अम्ल है।

यह रोचक तथ्य है कि जल एक अम्ल तथा एक क्षारक की तरह दोहरी भूमिका दर्शाता है। HCl के साथ अभिक्रिया में जल क्षार की तरह व्यवहार करता है, जबकि अमोनिया के साथ प्रोटॉन त्यागकर एक अम्ल की भाँति व्यवहार करता है।

उदाहरण 7.12

निम्नलिखित ब्रान्स्टेड अम्लों के लिए संयुग्मी क्षारक क्या है?

$$HF, H_2SO_4 \text{ तथा } HCO_3^-$$

हल

प्रत्येक के संयुग्मी क्षारकों में एक प्रोटॉन कम होना चाहिए। अत: संगत संयुग्मी क्षारक क्रमश: F^-, HSO_4^- तथा HCO_3^- हैं।

उदाहरण 7.13

ब्रान्स्टेड क्षारकों NH_2^-, NH_3 तथा $HCOO^-$ के लिए संगत ब्रान्स्टेड अम्ल लिखिए।

हल

संयुग्मी अम्ल के पास क्षारक की अपेक्षा एक प्रोटॉन अधिक होना चाहिए। अत: संगत संयुग्मी अम्ल क्रमश: NH_3, NH_4^+ तथा HCOOH हैं।

उदाहरण 14

H_2O, HCO_3^-, HSO_4^- तथा NH_3 ब्रान्स्टेड अम्ल तथा ब्रान्स्टेड क्षारक-दोनों प्रकार से काम कर सकते हैं। प्रत्येक के लिए संगत संयुग्मी अम्ल तथा क्षारक लिखिए।

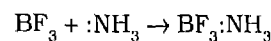
हल

उत्तर निम्नलिखित सारणी में दिया गया है–

स्पीशीज़	संयुग्मी अम्ल	संयुग्मी क्षारक
H_2O	H_3O^+	OH^-
HCO_3^-	H_2CO_3	CO_3^{2-}
HSO_4^-	H_2SO_4	SO_4^{2-}
NH_3	NH_4^+	NH_2^-

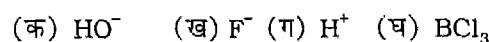
7.10.3 लुइस अम्ल एवं क्षारक

जी.एन. लुइस ने सन् 1923 में **अम्ल को 'इलेक्ट्रॉनयुग्मग्राही' तथा क्षारक को 'इलेक्ट्रॉन युग्मदाता' के रूप में पारिभाषित किया।** जहाँ तक क्षारकों का प्रश्न है, ब्रान्स्टेड-लोरी क्षारक तथा लुइस क्षारक में कोई विशेष अंतर नहीं है, क्योंकि दोनों ही सिद्धांतों में क्षारक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म देता है, परंतु लुइस अम्ल सिद्धांत के अनुसार, बहुत से ऐसे पदार्थ भी अम्ल हैं, जिनमें प्रोटॉन नहीं है। इलेक्ट्रॉन क्षुद्र BF_3 की NH_3 से अभिक्रिया एक विशिष्ट उदाहरण है। इस प्रकार प्रोटॉनरहित एवं इलेक्ट्रॉन की कमी वाला BF_3 यौगिक NH_3 के साथ क्रिया कर उसका एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म लेकर अम्ल का कार्य करता है। इस अभिक्रिया को निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है–

$$BF_3 + :NH_3 \rightarrow BF_3:NH_3$$

इलेक्ट्रॉन क्षुद्र स्पीशीज़, जैसे – $AlCl_3$, Co^{3+}, Mg^{2+} आदि लुइस अम्ल की भाँति व्यवहार करती हैं, जबकि H_2O, NH_3, OH^- स्पीशीज़ जो एक इलेक्ट्रॉन युग्म दान कर सकती है, लुइस क्षारक की तरह व्यवहार करती है।

उदाहरण 7.15

निम्नलिखित को लुइस अम्लों तथा क्षारकों में वर्गीकृत कीजिए और बताइए कि ये ऐसा व्यवहार क्यों दर्शाते हैं?

(क) HO^- (ख) F^- (ग) H^+ (घ) BCl_3

हल

(क) चूँकि हाइड्रॉक्सिल आयन एक लुइस क्षारक है, अत: यह इलेक्ट्रॉन युग्म दान कर सकता है।

(ख) चूँकि फ्लुओराइड आयन लुइस क्षारक है, अत: यह चारों इलेक्ट्रॉन युग्म में से किसी एक का दान कर सकता है।

(ग) चूँकि प्रोटॉन लुइस अम्ल है, अतः हाइड्रॉक्सिल आयन तथा फ्लुओराइड आयनों, जैसे– क्षारकों से इलेक्ट्रॉन युग्म ले सकता है।

(घ) चूँकि बोरोन ट्राइ क्लोराइड BCl_3 लुइस अम्ल है, अत: अमोनिया अथवा अमीन अणुओं आदि क्षारकों से इलेक्ट्रॉन युग्म ले सकता है।

7.11 अम्लों एवं क्षारकों का आयनन

अधिकतर रासायनिक एवं जैविक अभिक्रियाएँ जलीय माध्यम में होती हैं। इन्हें समझने के लिए आरेनियस की परिभाषा के

अनुसार अम्लों एवं क्षारकें के आयनन की विवेचना उपयोगी होगी। परक्लोरिक अम्ल ($HClO_4$) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (HCl), हाइड्रोब्रोमिक अम्ल (HBr) हाइड्रोआयोडिक अम्ल (HI), नाइट्रिक अम्ल (HNO_3) एवं सल्फ्यूरिक अम्ल (H_2SO_4) आदि अम्ल 'प्रबल' कहलाते हैं, क्योंकि यह जलीय माध्यम में संगत आयनों में लगभग पूर्णत: वियोजित होकर प्रोटोनदाता के समान कार्य करते हैं। इसी प्रकार लीथियम हाइड्रॉक्साइड (LiOH), सोडियम हाइड्रॉक्साइड (NaOH), पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड (KOH), सीज़ियम हाइड्रॉक्साइड (CsOH) एवं बेरियम हाइड्रॉक्साइड $Ba(OH)_2$, जलीय माध्यम में संगत आयनों में लगभग पूर्णत: वियोजित होकर H_3O तथा OH^- आयन देते हैं। आरेनियस सिद्धांत के अनुसार, ये प्रबल क्षारक हैं, क्योंकि ये माध्यम में पूर्णत: वियोजित होकर क्रमश: OH^- आयन प्रदान करते हैं। विकल्पत: अम्ल या क्षार का सामर्थ्य अम्लों एवं क्षारकों के ब्रान्स्टेड लौरी सिद्धांत के अनुसार मापा जा सकता है। इसके अनुसार, 'प्रबल अम्ल' से तात्पर्य 'एक उत्तम प्रोटॉनदाता' एवं प्रबल क्षारक से तात्पर्य 'उत्तम प्रोटॉनग्राही' है।

दुर्बल अम्ल HA के अम्ल-क्षार वियोजन साम्य पर विचार करें–

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(eq)$$

अम्ल क्षारक संयुग्मी अम्ल संयुग्मी क्षारक

खंड 7.10.2 में हमने देखा कि अम्ल (या क्षारक) वियोजन साम्य एक प्रोटोन के अग्र एवं प्रतीप दिशा में स्थानांतरण से युक्त एक गतिक अवस्था है। अब यह प्रश्न उठता है कि यदि साम्य गतिक है, तो वह समय के साथ किस दिशा में अग्रसर होगा? इसे प्रभावित करनेवाला प्रेरक बल कौन सा है? इन प्रश्नों के उत्तर देने के लिए हम वियोजन साम्य में सम्मिलित दो अम्लों (या क्षारकों) के सामर्थ्य की तुलना के संदर्भ में विचार करेंगे। उपरोक्त वर्णित अम्ल-वियोजन साम्य में उपस्थित दो अम्लों HA एवं H_3O^+ पर विचार करें। हमें यह देखना होगा कि इनमें से कौन-सा प्रबल प्रोटॉनदाता है। प्रोटॉन देने की जिसकी भी प्रवृत्ति अन्य से अधिक होगी, वह 'प्रबल अम्ल' कहलाएगा एवं साम्य दुर्बल अम्ल की दिशा में अग्रसर होगा। जैसे, यदि HA, H_3O^+ से प्रबल अम्ल है, तो HA प्रोटोन दान करेगा, H_3O^+ नहीं। विलयन में मुख्य रूप से A^- एवं H_3O^+ आयन होंगे। साम्य दुर्बल अम्ल एवं क्षार की दिशा में अग्रसर होता है, क्योंकि **प्रबल अम्ल प्रबल क्षार को प्रोटॉन देते हैं।**

इसके अनुसार, प्रबल अम्ल जल में पूर्णत: आयनित होता है। परिणामी क्षारक अत्यंत दुर्बल होगा, अर्थात् प्रबल अम्लों के संयुग्मी क्षारक अत्यंत दुर्बल होते हैं। प्रबल अम्ल जैसे परक्लोरिक अम्ल $HClO_4$, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल HCl, हाइड्रोब्रामिक अम्ल HBr, हाइड्रोआयोडिक अम्ल HI, नाइट्रिक अम्ल HNO_3, सल्फ्यूरिक अम्ल H_2SO_4 आदि प्रबल अम्लों के संयुग्मी क्षारक ClO_4^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^- आयन होंगे, जो H_2O से अधिक दुर्बल क्षारक है। इसी प्रकार अत्यंत प्रबल क्षार, अत्यंत दुर्बल अम्ल देगा, जबकि एक दुर्बल अम्ल, जैसे– HA अणु उपस्थित रहेंगे। नाइट्रस अम्ल (HNO_2), हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल (HF) एवं एसिटिक अम्ल (CH_3COOH) प्रतीकात्मक दुर्बल अम्ल हैं। यह बात ध्यान रखने योग्य है कि दुर्बल अम्लों के संयुग्मी क्षारक अत्यंत प्रबल होते हैं। उदाहरण के लिए, NH_2^-, O^{2-} एवं H^- उत्तम प्रोटॉनग्राही है। अत: H_2O से अत्यंत प्रबल क्षारक है। फिनाफ्थालीन, ब्रोमोथाइमोल ब्लू आदि जल में विलेय कार्बनिक यौगिक दुर्बल अम्लों की भाँति व्यवहार करते हैं। इनके अम्ल (HIn) तथा संयुक्त क्षार (In^-) भिन्न रंग दर्शाते हैं।

$$HIn(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + In^-(aq)$$

अम्ल सूचक संयुग्मी अम्ल संयुग्मी क्षार

रंग-क रंग-ख

ऐसे यौगिकों का उपयोग अम्ल क्षार अनुमापन में सूचकों के रूप में H^+ आयनों की सांद्रता निकालने के लिए किया जाता है।

7.11.1 जल का आयनन स्थिरांक एवं इसका आयनिक गुणनफल

हमने खंड 7.10.2 में यह देखा कि कुछ पदार्थ (जैसे जल) अपने विशिष्ट गुणों के कारण अम्ल एवं क्षारक– दोनों की तरह व्यवहार कर सकते हैं। अम्ल HA की उपस्थिति में यह प्रोटॉन ग्रहण करता है एवं क्षारक की तरह व्यवहार करता है, जबकि क्षारक B^- की उपस्थिति में यह प्रोटॉन देकर अम्ल की तरह व्यवहार करता है। शुद्ध जल H_2O का एक अणु प्रोटॉन देता है एवं अम्ल की तरह व्यवहार करता है तथा जल का दूसरा अणु एक प्रोटॉन ग्रहण करता है एवं उसी समय क्षारक की तरह व्यवहार करता है। निम्नलिखित साम्यावस्था स्थापित होती है–

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

अम्ल क्षारक संयुग्मी अम्ल संयुग्मी क्षारक

वियोजन स्थिरांक को हम इस तरह प्रदर्शित करते हैं–

$$K = [H_3O^+][OH^-] / [H_2O] \quad (7.26)$$

जल की सांद्रता को हर से हटा देते हैं, क्योंकि इसकी सांद्रता स्थिर रहती है। $[H_2O]$ को साम्य स्थिरांक सम्मिलित

करने पर नया स्थिरांक K_w प्राप्त होता है, जिसे जल का **आयनिक गुणनफल** कहते हैं।

$$K_w = [H^+][OH^-] \qquad (7.27)$$

298 K पर प्रायोगिक रूप H^+ आयन की सांद्रता 1.0×10^{-7} M पाई गई है और जल के वियोजन से उत्पन्न H^+ और OH^- आयनों की संख्या बराबर होती है,

हाइड्रॉक्सिल आयनों की सांद्रता, $[OH^-] = [H^+] = 1.0 \times 10^{-7}$ M

इस प्रकार, 298 K पर K_w का मान

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = (1 \times 10^{-7})^2 = 1 \times 10^{-14}\ M^2 \qquad (7.28)$$

K_w का मान ताप पर निर्भर करता है, क्योंकि यह साम्यावस्था स्थिरांक है।

शुद्ध जल का घनत्व 1000 g/L है और इसका मोलर द्रव्यमान 18.0 g /mol है। इससे शुद्ध जल की मोलरता हम इस तरह निकाल सकते हैं–

$$[H_2O] = (1000\ g\ /L)(1\ mol/ 18.0\ g) = 55.55\ M.$$

इस प्रकार, वियोजित एवं अवियोजित योजित जल का अनुपात–

$$10^{-7} / (55.55) = 1.8 \times 10^{-9}\ \text{or} \sim 2\ \text{in}\ 10^{-9}$$

(इस प्रकार साम्य मुख्यत: अवियोजित जल के अणुओं की ओर रहता है।)

अम्लीय, क्षारीय और उदासीन जलीय विलयनों को H_3O^+ एवं OH^- की सांद्रताओं के सापेक्षिक मानों द्वारा विभेदित किया जा सकता है–

अम्लीय : $[H_3O^+] > [OH^-]$

उदासीन : $[H_3O^+] = [OH^-]$

क्षारीय : $[H_3O^+] < [OH^-]$

7.11.2 pH स्केल

हाइड्रोनियम आयन की मोलरता में सांद्रता को एक लघुगुणकीय मापक्रम (Logarithmic Scale) में सरलता से प्रदर्शित किया जाता है, जिसे **pH स्केल** कहा जाता है।

हाइड्रोजन आयन की सक्रियता (a_{H^+}) के ऋणात्मक 10 आधारीय लघुगुणकीय मान को pH कहते हैं। कम सांद्रता (<0.01M) पर हाइड्रोजन आयन की सक्रियता, संख्यात्मक रूप से इसकी मोलरता, जो (H^+) द्वारा प्रदर्शित की जाती है, के तुल्य होती है। हाइड्रोजन आयन की सक्रियता की कोई इकाई नहीं होती है, इसे इस समीकरण द्वारा परिभाषित किया जा सकता है–

$$a_{H^+} = [H^+] / mol\ L^{-1}$$

निम्नलिखित समीकरण pH एवं हाइड्रोजन आयन सांद्रता में संबंध दर्शाता है–

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log \{[H^+] / mol\ L^{-1}\}$$

इस प्रकार HCl के अम्लीय विलयन (10^{-2} M) के pH का मान = 2 होता है। इसी तरह NaOH के एक क्षारीय विलयन, जिसमें $[OH^-] = 10^{-4}$ तथा $[H_3O^+] = 10^{-10}$ M की pH = 10 होगी। शुद्ध तथा उदासीन जल में 298 K पर हाइड्रोजन आयन की सांद्रता 10^{-7}M होती है, इसलिए इसका $pH = -\log(10^{-7}) = 7$ होगा।

यदि कोई जलीय विलयन अम्लीय है, तो उसका pH 7 से कम एवं यदि वह क्षारीय है, तो उसका pH 7 से अधिक होगा।

इस प्रकार,

अम्लीय विलयन की pH < 7

क्षारीय विलयन की pH < 7

उदासीन विलयन की pH = 7

अब 298K पर पुनर्विचार समीकरण 7.28 पर करें–

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

समीकरण के दोनों ओर का ऋणात्मक लघुगुणक लेने पर:

$$-\log K_w = -\log \{[H_3O^+][OH^-]\}$$
$$= -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]$$
$$= -\log 10^{-14}$$

$$pK_w = pH + pOH = 14 \qquad (7.29)$$

ध्यान देने योग्य बात यह है कि यद्यपि K_w का मान तापक्रम के साथ परिवर्तित होता है। तथापि तापक्रम के साथ pH के मान में परिवर्तन इतने कम होते हैं कि हम अकसर उसकी उपेक्षा कर देते हैं।

pK_w जलीय विलयनों के लिए महत्त्वपूर्ण राशि होती है। यह हाइड्रोजन तथा हाइड्रोक्सिल आयनों की सांद्रता को नियंत्रित करती है, चूँकि इनका गुणनफल स्थिरांक होता है। अत: यह ध्यानवत रहे कि pH मापक्रम लघुगुणक होता है। pH के मान में एक इकाई परिवर्तन का अर्थ है $[H^+]$ की सांद्रता में गुणक 10 का परिवर्तन। इसी प्रकार यदि हाइड्रोजन आयन सांद्रता $[H^+]$ में 100 गुणक का परिवर्तन हो, तो pH के मान में 2 इकाई का परिवर्तन होगा। अब आप समझ गए होंगे कि क्यों ताप द्वारा pH में परिवर्तन की उपेक्षा हम कर देते हैं।

जैविक एवं प्रसाधन-संबंधी अनुप्रयोगों में विलयन के pH का मापन अत्यधिक आवश्यक है। pH पेपर, जो विभिन्न pH वाले विलयन में भिन्न-भिन्न रंग देता है, की सहायता से

pH के लगभग मान का पता लगाया जा सकता है। आजकल चार पट्टीवाला pH पेपर मिलता है। एक ही पर भिन्न-भिन्न पट्टियाँ भिन्न-भिन्न रंग देती हैं (चित्र 7.11) pH पेपर द्वारा 1-14 तक के pH मान लगभग 0.5 की यथार्थता तक ज्ञात किया जा सकता है।

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

चित्र 7.11: समान pH पर भिन्न रंग देनेवाली pH पेपर की चार पट्टियाँ

उच्च यथार्थता के लिए pH मीटर का उपयोग किया जाता है। pH मीटर एक ऐसा यंत्र है, जो परीक्षण-विलयन के विद्युत्-विभव पर आधारित pH का मापन 0.001 यथार्थता तक करता है। आजकल बाजार में कलम के बराबर आकारवाले pH मीटर उपलब्ध हो गए हैं। कुछ सामान्य पदार्थों की pH तालिका 7.5 में दी गई है-

उदाहरण 7.16

पेय पदार्थ के नमूने में हाइड्रोजन आयन की सांद्रता 3.8×10^{-3}M है। इसका pH क्या होगा?

हल

$$pH = -\log[3.8 \times 10^{-3}] = -\{\log[3.8] + \log[10^{-3}]\}$$

$$= -\{(0.58) + (-3.0)\} = -\{-2.42\} = 2.42$$

अतः पेय पदार्थ का pH 2.42 है यह अम्लीय है।

उदाहरण 7.17

1.0×10^{-8}M HCl विलयन के pH की गणना करें।

हल

$$2H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_w = [OH^-][\,] = 10^{-14}$$

माना $x = [OH^-]$ = जल से प्राप्त H_3O^+।

H_3O^+ सांद्रता (i) जो घुलित HCl से प्राप्त होती है जैसे-

$HCl\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$ तथा (ii) जलके आयनीकाण से प्राप्त होती है। यहाँ दोनों H_3O^+ उद्गमों पर विचार करना होगा-

$$[H_3O^+] = 10^{-8} + x$$

$$K_w = (10^{-8} + x)(x) = 10^{-14}$$

अथवा $x^2 + 10^{-8}x - 10^{-14} = 0$

$$[OH^-] = x = 9.5 \times 10^{-8}$$

अतः pOH = 7.02 तथा pH = 6.98

7.11.3 दुर्बल अम्लों के आयनन स्थिरांक

आइए, जलीय विलयन में आंशिक रूप से आयनित एक दुर्बल अम्ल HX पर विचार करें। निम्नलिखित समीकरणों में से किसी भी समीकरण द्वारा अवियोजित HX एवं आयनों $H^+(aq)$ तथा $X^-(aq)$ के मध्य स्थापित साम्यावस्था को प्रदर्शित किया जा सकता है।

$$HX(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + X^-(aq)$$

प्रारंभिक सांद्रता (M)

c 0 0

माना α आयनीकरण की मात्रा है।

सांद्रता में परिवर्तन (M)

-cα +cα +cα

सारणी 7.5 कुछ सामान्य पदार्थों की pH के मान

द्रव के नाम	pH	द्रव के नाम	pH
NaOH का संतृप्त विलयन	~15	काली कॉफी	5.0
0.1 M NaOH विलयन	13	टमाटर का रस	~4.2
चूने का पानी	10.5	मृदु पेय पदार्थ तथा सिरका	~3.0
मिल्क ऑफ मैग्नीशिया	10	नीबू-पानी	~2.2
अंडे का सफेद भाग, समुद्री जल	7.8	जठर-रस	~1.2
मानव-रुधिर	7.4	1M HCl विलयन	~0
दूध	6.8	सांद्र HCl	~-1.0
मानव-श्लेष्मा	6.4		

साम्य सांद्रता (M)

c-cα   cα   cα

जहाँ c = अवियोजित अम्ल HX की प्रारंभिक सांद्रता तथा α = HX के आयनन की मात्रा है।

इन संकेतकों का उपयोग कर के हम उपर्युक्त अम्ल वियोजन साम्य के लिए साम्यावस्था स्थिरांक व्युत्पन्न कर सकते हैं।

$K_a = c^2\alpha^2 / c(1-\alpha) = c\alpha^2 / (1-\alpha)$

K_a को अम्ल HX का **वियोजन या आयनन स्थिरांक** कहते हैं। इसे वैकल्पिक रूप से हम इस प्रकार मोलरता के रूप में प्रदर्शित कर सकते हैं–

$$K_a = [H^+][X^-] / [HX] \quad (7.30)$$

किसी निश्चित ताप पर K_a का मान अम्ल HX की प्रबलता का माप है, अर्थात् K_a का मान जितना अधिक होगा, अम्ल उतना ही अधिक प्रबल होगा। K_a विमारहित राशि है, जिसमें सभी स्पीशीज़ की सांद्रता की मानक-अवस्था 1M है।

कुछ चुने हुए अम्लों के आयनन-स्थिरांक सारणी 7.6 में दिए गए हैं।

हाइड्रोजन आयन सांद्रता के लिए *pH* मापक्रम इतना उपयोगी है कि इसे pK_w के अतिरिक्त अन्य स्पीशीज़ एवं राशियों के लिए भी प्रयुक्त किया गया है।
इस प्रकार,

$$pK_a = -\log(K_a) \quad (7.31)$$

अम्ल के आयनन स्थिरांक K_a तथा प्रारंभिक सांद्रता c ज्ञात होने पर समस्त स्पीशीज़ की साम्य सांद्रता तथा अम्ल के आयनन की मात्रा से विलयन की pH की गणना संभव है।

सारणी 7.6: 298K पर कुछ चुने हुए दुर्बल अम्लों के आयनन स्थिरांक के मान

अम्ल	आयनन स्थिरांक (Ka)
हाइड्रोफ्लुरिक अम्ल (HF)	3.5×10^{-4}
नाइट्रस अम्ल (HNO_2)	4.5×10^{-4}
फार्मिक अम्ल (HCOOH)	1.8×10^{-4}
नियासीन (C_5H_4NCOOH)	1.5×10^{-5}
ऐसीटिक अम्ल (CH_3COOH)	1.74×10^{-5}
बेन्जोइक अम्ल (C_6H_5COOH)	6.5×10^{-5}
हाइपोक्लोरस अम्ल (HClO)	3.0×10^{-8}
हाइड्रोसायनिक अम्ल (HCN)	4.9×10^{-10}
फीनॉल (C_6H_5OH)	1.3×10^{-10}

दुर्बल विद्युत्-अपघट्य की *pH* इन पदों से निकाली जा सकती है–

पद-1 वियोजन से पूर्व उपस्थित स्पीशीज़ को ब्रॉन्स्टेड लोरी अम्ल/क्षारक के रूप में ज्ञात किया जाता है।

पद-2 सभी संभावित अभिक्रियाओं के लिए संतुलित समीकरण लिखे जाते हैं, जैसे–स्पीशीज़, जो अम्ल एवं क्षारक दोनों के रूप में कार्य करती है।

पद-3 उच्च K_a वाली अभिक्रिया को प्राथमिक अभिक्रिया के रूप में चिह्नित किया जाता है, जबकि अन्य अभिक्रियाएँ पूरक अभिक्रियाएँ होती हैं।

पद-4 प्राथमिक अभिक्रिया की सभी स्पीशीज़ के निम्न मानों को सारणी के रूप में सूचीबद्ध किया जाता है–

(क) प्रारंभिक सांद्रता, c

(ख) साम्य की ओर अग्रसर होने पर आयनन की मात्रा α के रूप में सांद्रता में परिवर्तन

(ग) साम्य सांद्रता

पद-5 मुख्य अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक समीकरण में साम्य सांद्रताओं को रखकर α के लिए हल करते हैं।

पद-6 मुख्य अभिक्रिया की स्पीशीज़ की सांद्रता की गणना करते हैं।

पद-7 pH की गणना

$pH = -\log[H_3O^+]$

उपर्युक्त विधि को इस उदाहरण से समझाया गया है–

उदाहरण 7.18

HF का आयनन स्थिरांक 3.2×10^{-4} है। 0.22M विलयन में HF की आयनन की मात्रा की और विलयन में उपस्थित समस्त स्पीशीज़ (H_3O^+, F^- तथा HF) की सांद्रता तथा pH की गणना कीजिए।

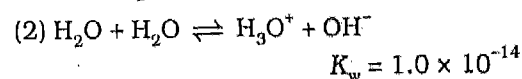
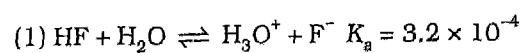
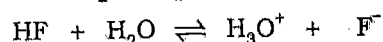
हल

निम्नलिखित प्रोटॉन स्थानांतरण अभिक्रियाएँ संभव हैं–

(1) $HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^- \quad K_a = 3.2 \times 10^{-4}$

(2) $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad K_w = 1.0 \times 10^{-14}$

क्योंकि $K_a >> K_w$, मुख्य अभिक्रिया

$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$

प्रारंभिक सांद्रता (M)

0.02   0   0 (0)

सांद्रता परिवर्तन (M)

-0.02α $+0.02\alpha$ $+0.02\alpha$

साम्य सांद्रता (M)

$0.02 - 0.02\,\alpha$ $0.02\,\alpha$ 0.02α

साम्य अभिक्रिया के लिए साम्य सांद्रताओं को प्रतिस्थापित करने पर

$K_a = (0.02\alpha)^2 / (0.02 - 0.02\alpha) = 0.02\,\alpha^2 / (1 - \alpha) = 3.2 \times 10^{-4}$

हमें निम्नलिखित द्विघात समीकरण प्राप्त होता है–

$\alpha^2 + 1.6 \times 10^{-2}\alpha - 1.6 \times 10^{-2} = 0$

द्विघात-समीकरण को हल करने पर α के दो मान प्राप्त होते हैं–

$\alpha = +0.12$ और -0.12

α का ऋणात्मक मान संभव नहीं है। अत: $\alpha = 0.12$

स्पष्ट है कि आयनन मात्रा, $\alpha = 0.12$ हो तो अन्य स्पीशीज़ (जैसे–HF, F^- तथा H_3O^+) की साम्य सांद्रताएँ इस प्रकार हैं–

$[H_3O^+] = [F^-] = c\alpha = 0.02 \times 0.12 = 2.4 \times 10^{-3}$ M

$[HF] = c(1 - \alpha) = 0.02\,(1 - 0.12) = 17.6 \times 10^{-3}$ M

$pH = -\log[H^+] = -\log(2.4 \times 10^{-3}) = 2.62$

उदाहरण 7.19

0.1M एकल क्षारीय अम्ल का pH 4.50 है। साम्यावस्था पर H^+, A^- तथा HA की सांद्रता की गणना कीजिए। साथ ही एकल क्षारीय अम्ल के K_a तथा pK_a के मान की भी गणना कीजिए।

हल

$pH = -\log[H^+]$

$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4.50} = 3.16 \times 10^{-5}$

$[H^+] = [A^-] = 3.16 \times 10^{-5}$

$K_a = [H^+][A^-] / [HA]$

$[HA]_{साम्य} = 0.1 - (3.16 \times 10^{-5}) \simeq 0.1$

$K_a = (3.16 \times 10^{-5})^2 / 0.1 = 1.0 \times 10^{-8}$

$pK_a = -\log(10^{-8}) = 8$

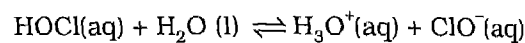
वैकल्पिक रूप से 'वियोजन प्रतिशतता' किसी दुर्बल अम्ल की सामर्थ्य की गणना का उपयोगी मापक्रम है। इसे इस प्रकार दिया गया है–

$= [HA]_{वियोजित}/[HA]_{आरंभिक} \times 100\%$ (7.32)

उदाहरण 7.20

0.08 M हाइपोक्लोरस अम्ल (HOCl) के विलयन के pH की गणना कीजिए। अम्ल का आयनन स्थिरांक 2.5×10^{-5} है। HOCl की वियोजन-प्रतिशतता ज्ञात कीजिए।

हल

$HOCl(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + ClO^-(aq)$

प्रारंभिक सांद्रता (M)

0.08 0 0

साम्यावस्था के लिए परिवर्तन (M)

$-x$ $+x$ $+x$

साम्य सांद्रता (M)

$0.08 - x$ x x

$K_a = \{[H_3O^+][ClO^-] / [HOCl]\}$

$= x^2 / (0.08 - x)$

$x^2 / 0.08 = 2.5 \times 10^{-5}$

$x^2 = 2.0 \times 10^{-6}$, इस प्रकार, $x = 1.41 \times 10^{-3}$

$[H^+] = 1.41 \times 10^{-3}$ M.

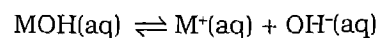
अत:

वियोजन प्रतिशतता $= \{[HOCl]_{वियोजित} / [HOCl]_{अवियोजित}\} \times 100 = 1.41 \times 10^{-3} / 0.08 = 1.76\,\%$.

$pH = -\log(1.41 \times 10^{-3}) = 2.85$.

7.11.4 दुर्बल क्षारकों का आयनन

क्षारक MOH का आयनन निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है–

$$MOH(aq) \rightleftharpoons M^+(aq) + OH^-(aq)$$

अम्ल आयनन साम्यावस्था की तरह दुर्बल क्षारक (MOH) आंशिक रूप से धनायन M^+ एवं ऋणायन OH^- में आयनित होता है। क्षारक आयनन के साम्यावस्था-स्थिरांक को **क्षारक आयनन-स्थिरांक** कहा जाता है। इसे हम K_b से प्रदर्शित करते हैं। सभी स्पीशीज़ की साम्यावस्था सांद्रता मोलरता में निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित की जाती है–

$K_b = [M^+][OH^-] / [MOH]$ (7.33)

विकल्पत: यदि $c =$ क्षारक की प्रारंभिक सांद्रता और $\alpha =$ क्षारक के आयनन की मात्रा

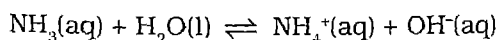
जब साम्यावस्था प्राप्त होती है, तब साम्य स्थिरांक निम्नलिखित रूप से लिखा जा सकता है–

कुछ चुने हुए क्षारकों के आयनन-स्थिरांक K_b के मान सारणी 7.7 में दिए गए हैं।

सारणी 7.7 298 K पर कुछ दुर्बल क्षारकों के आयनन-स्थिरांक के मान

क्षारक	K_b
डाइमेथिलऐमिन $(CH_3)_2NH$	5.4×10^{-4}
ट्राइएथिलऐमिन $(C_2H_5)_3N$	6.45×10^{-5}
अमोनिया NH_3 or NH_4OH	1.77×10^{-5}
क्विनीन (एक वानस्पतिक उत्पाद)	1.10×10^{-6}
पिरीडीन C_5H_5N	1.77×10^{-9}
ऐनिलीन $C_6H_5NH_2$	4.27×10^{-10}
यूरिया $CO(NH_2)_2$	1.3×10^{-14}

कई कार्बनिक यौगिक ऐमीन्स की तरह दुर्बल क्षारक हैं। ऐमीन्स अमोनिया के व्युत्पन्न हैं, जिनमें एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणु अन्य समूहों द्वारा प्रतिस्थापित होते हैं। जैसे– मेथिलऐमीन, कोडीन, क्विनीन तथा निकोटिन, सभी बहुत दुर्बल क्षारक हैं। इसलिए इनके K_b के मान बहुत छोटे होते हैं। अमोनिया जल में निम्नलिखित अभिक्रिया के फलस्वरूप OH^- आयन उत्पन्न करती है–

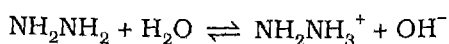
$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

हाइड्रोजन आयन सांद्रता हेतु pH स्केल इतना उपयोगी है कि इसे अन्य स्पीशीज़ एवं राशियों के लिए भी प्रयुक्त किया गया है। इस प्रकार

$$pK_b = -\log(K_b) \quad (7.34)$$

उदाहरण 7.21

0.004 M हाइड्रेजीन विलयन का pH 9.7 है। इसके K_b तथा pK_b की गणना कीजिए।

हल

$$NH_2NH_2 + H_2O \rightleftharpoons NH_2NH_3^+ + OH^-$$

हम pH से हाइड्रोजन आयन सांद्रता की गणना कर सकते हैं। हाइड्रोजन आयन सांद्रता ज्ञात करके और जल के आयनिक गुणनफल से हम हाइड्रॉक्सिल आयन की सांद्रता की गणना करते हैं। इस प्रकार,

$[H^+]$ = antilog (–pH) = antilog (–9.7)
$= 1.67 \times 10^{-10}$

$[OH^-] = K_w / [H^+] = 1 \times 10^{-14} / 1.67 \times 10^{-10}$
$= 5.98 \times 10^{-5}$

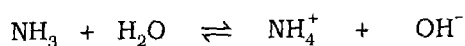
संगत हाइड्रेजीनियम आयन की सांद्रता का मान भी हाइड्रॉक्सिल आयन की सांद्रता के समान होगा। इन दोनों आयनों की सांद्रता बहुत कम है। अत: अवियोजित क्षारक की सांद्रता 0.004 M ली जा सकती है। इस प्रकार,

$K_b = [NH_2NH_3^+][OH^-] / [NH_2NH_2]$
$= (5.98 \times 10^{-5})^2 / 0.004 = 8.96 \times 10^{-7}$
$pK_b = -\log K_b = -\log(8.96 \times 10^{-7}) = 6.04$.

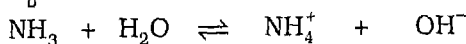
उदाहरण 7.22

0.2M NH_4Cl तथा 0.1 M NH_3 के मिश्रण से बने विलयन की pH की गणना कीजिए। NH_3 विलयन की pOH = 4.75 है।

हल

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

NH_3 का आयनन स्थिरांक

K_b = antilog $(-pK_b)$ अर्थात्,
$K_b = 10^{-4.75} = 1.77 \times 10^{-5}$ M

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

प्रारंभिक सांद्रता (M)
0.10 0.20 0
साम्यावस्था पर परिवर्तन (M)
–x +x +x
साम्यावस्था पर (M)
0.10 – x 0.20 + x x

$K_b = [NH_4^+][OH^-] / [NH_3]$
$= (0.20 + x)(x) / (0.1 - x) = 1.77 \times 10^{-5}$

K_b का मान कम है। 0.1M एवं 0.2 M की तुलना में x को हम उपेक्षित कर सकते हैं।

$[OH^-] = x = 0.88 \times 10^{-5}$
इसलिए $[H^+] = 1.12 \times 10^{-9}$
$pH = -\log[H^+] = 8.95$

7.11.5 K_a तथा K_b में संबंध

इस अभ्यास में हम पढ़ चुके हैं कि K_a तथा K_b क्रमशः अम्ल और क्षारक की सामर्थ्य को दर्शाते हैं। संयुग्मी अम्ल-क्षार युग्म में ये एक-दूसरे से सरलतम रूप से संबंधित होते हैं। यदि एक का मान ज्ञात है, तो दूसरे को ज्ञात किया जा सकता है। NH_4^+

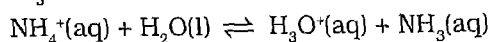
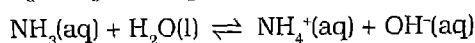
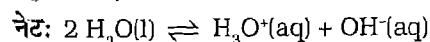
तथा NH_3 के उदाहरण की विवेचना करते हैं–

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq)$$

$$K_a = [H_3O^+][NH_3] / [NH_4^+] = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = [NH_4^+][OH^-] / NH_3 = 1.8 \times 10^{5}$$

नेट: $2 H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} M$$

K_a NH_4^+ का अम्ल के रूप में तथा K_b, NH_3 की क्षार के रूप में सामर्थ्य दर्शाता है। नेट अभिक्रिया में ध्यान देने योग्य बात यह है कि जोड़ी गई अभिक्रिया में साम्य स्थिरांक का मान K_a तथा K_b के गुणनफल के बराबर होता है–

$$K_a \times K_b = \{[H_3O^+][NH_3] / [NH_4^+]\} \times \{[NH_4^+][OH^-] / [NH_3]\}$$

$$= [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$$= (5.6 \times 10^{-10}) \times (1.8 \times 10^{-5}) = 1.0 \times 10^{-14} M$$

इसे इस सामान्यीकरण द्वारा बताया जा सकता है– **दो या ज्यादा अभिक्रियाओं को जोड़ने पर उनकी नेट या अभिक्रिया का साम्यावस्था-स्थिरांक प्रत्येक अभिक्रिया के साम्यावस्था-स्थिरांक के गुणनफल के बराबर होता है।**

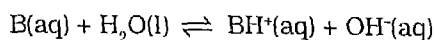
$$K_{नेट} = K_1 \times K_2 \times \ldots \quad (3.35)$$

इसी प्रकार संयुग्मी क्षार युग्म के लिए

$$K_a \times K_b = K_w \quad (7.36)$$

यदि एक का मान ज्ञात हो, तो अन्य को ज्ञात किया जा सकता है। यह ध्यान देना चाहिए कि प्रबल अम्ल का संयुग्मी क्षार दुर्बल तथा दुर्बल अम्ल का संयुग्मी क्षार प्रबल होता है।

वैकल्पिक रूप से उपर्युक्त समीकरण $K_w = K_a \times K_b$ को क्षारक-वियोजन साम्यावस्था अभिक्रिया से भी हम प्राप्त कर सकते हैं–

$$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons BH^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = [BH^+][OH^-] / [B]$$

चूँकि जल की सांद्रता स्थिर रहती है, अतः इसे हर से हटा दिया गया है और वियोजन स्थिरांक में सम्मिलित कर दिया गया है। उपयुक्त समीकरण को $[H^+]$ से गुण करने तथा भाग देने पर–

$$K_b = [BH^+][OH^-][H^+] / [B][H^+]$$

$$= \{[OH^-][H^+]\}\{[BH^+] / [B][H^+]\}$$

$$= K_w / K_a$$

$$K_a \times K_b = K_w$$

यह ध्यान देने योग्य बात है कि यदि दोनों ओर लघुगुणक लिया जाए, तो संयुग्मी अम्ल तथा क्षार के मानों को संबंधित किया जा सकता है–

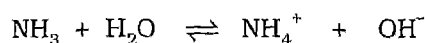
$$pK_a + pK_b = pK_w = 14 \text{ (298K पर)}$$

उदाहरण 7.23

0.05 M अमोनिया विलयन की आयनन मात्रा तथा pH ज्ञात कीजिए। अमोनिया के आयनन-स्थिरांक का मान तालिका 7.7 में दिया गया है। अमोनिया के संयुग्मी अम्ल का आयनन स्थिरांक भी ज्ञात कीजिए।

हल

जल में NH_3 का आयनन इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

(7.33) समीकरण का उपयोग कर के हम हाइड्रोक्सिल आयन की सांद्रता की गणना कर सकते हैं–

$$[OH^-] = c\,\alpha = 0.05\,\alpha$$

$$K_b = 0.05\,\alpha^2 / (1 - \alpha)$$

α का मान कम है, अतः समीकरण में दाईं ओर के हर 1 की तुलना में α को नगण्य मान सकते हैं।

अतः

$$K_b = c\,\alpha^2 \text{ or } \alpha = \sqrt{(1.77 \times 10^{-5} / 0.05)} = 0.018.$$

$$[OH^-] = c\,a = 0.05 \times 0.018 = 9.4 \times 10^{-4} M.$$

$$[H^+] = K_w / [OH^-] = 10^{-14} / (9.4 \times 10^{-4}) = 1.06 \times 10^{-11}$$

$$pH = -\log(1.06 \times 10^{-11}) = 10.97.$$

संयुग्मी अम्ल क्षार युग्म के लिए संबंध प्रयुक्त करने पर

$$K_a \times K_b = K_w$$

तालिका 7.7 से प्राप्त NH_3 के K_b का मान रखने पर हम NH_4^+ के संयुग्मी अम्ल की सांद्रता निकाल सकते हैं।

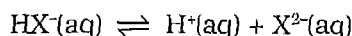
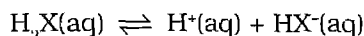
$$K_a = K_w / K_b = 10^{-14} / 1.77 \times 10^{-5} = 5.64 \times 10^{-10}$$

7.11.6 द्वि एवं बहु क्षारकी अम्ल तथा द्वि एवं बहु अम्लीय क्षारक

ऑक्सेलिक अम्ल, सल्फ्यूरिक अम्ल एवं फास्फोरिक अम्ल आदि कुछ अम्लों में प्रति अणु एक से अधिक आयनित होने

वाले प्रोटॉन होते हैं। ऐसे अम्लों को बहु-क्षारकी या पॉलिप्रोटिक अम्ल के नाम से जाना जाता है। उदाहरणार्थ–द्विक्षारकीय अम्ल H_2X के लिए आयनन अभिक्रिया निम्नलिखित समीकरणों द्वारा दर्शाई जाती है–

$$H_2X(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HX^-(aq)$$

$$HX^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + X^{2-}(aq)$$

तथा संगत साम्यावस्था समीकरण निम्नलिखित है–

$$K_{a_1} = \{[H^+][HX^-]\} / [H_2X] \qquad (8.16)$$

तथा $$K_{a_2} = \{[H^+][X^{2-}]\} / [HX^-] \qquad (8.17)$$

K_{a_1} एवं K_{a_2} को अम्ल H_2X का प्रथम एवं द्वितीय आयनन-स्थिरांक कहते हैं। इसी प्रकार H_3PO_4 जैसे त्रिक्षारकीय अम्ल के लिए तीन आयनन-स्थिरांक हैं। कुछ पॉलीप्रोटिक अम्लों के आयनन-स्थिरांकों के मान सारणी 7.8 में अंकित हैं।

सारणी 7.8 298 K पर कुछ सामान्य पॉलीप्रोटिक अम्लों के आयनन-स्थिरांक

अम्ल	Ka_1	Ka_2	Ka_3
ऑक्सेलिक अम्ल	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
एस्कार्बिक अम्ल	7.4×10^{-4}	1.6×10^{-12}	
सल्फ्यूरस अम्ल	1.7×10^{-2}	6.4×10^{-8}	
सल्फ्यूरिक अम्ल	अत्यधिक	1.2×10^{-2}	
कार्बोनिक अम्ल	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
साइट्रिक अम्ल	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
फास्फोरिक अम्ल	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}

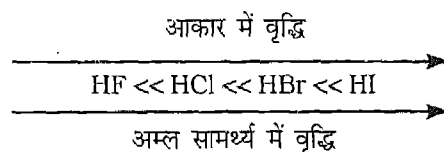
इस प्रकार देखा जा सकता है कि बहु प्रोटिक अम्ल के उच्च कोटि के आयनन (K_{a_2}, K_{a_3}) स्थिरांकों का मान निम्न कोटि के आयनन-स्थिरांक (K_c) से कम होते हैं। इसका कारण यह है कि स्थिर विद्युत्-बलों के कारण ऋणात्मक आयन से धनात्मक प्रोटोन निष्कासित करना मुश्किल है। इसे अनावेशित H_2CO_3 तथा आवेशित HCO_3^- से प्रोटोन निष्कासन से देखा जा सकता है। इसी प्रकार द्विआवेशित HPO_4^{2-} ऋणायन से $H_2PO_4^-$ की तुलना में प्रोटोन का निष्कासन कठिन होता है।

बहु प्रोटिक अम्ल विलयन में अम्लों का मिश्रण होता है H_2A जैसे द्विप्रोटिक अम्ल के लिए, H_2A, HA^- और A^{2-} का मिश्रण होता है। प्राथमिक अभिक्रिया में H_2A का वियोजन तथा H_3O^+ सम्मिलित होता है, जो वियोजन के प्रथम चरण से प्राप्त होता है।

7.11.7 अम्ल-सामर्थ्य को प्रभावित करनेवाले कारक

अम्ल तथा क्षारकों की मात्रात्मक सामर्थ्य की विवेचना के पश्चात् हम किसी दिए हुए अम्ल को pH मान की गणना कर सकते हैं। परंतु यह जिज्ञासा उत्पन्न होती है कि कुछ अम्ल अन्य की तुलना में प्रबल क्यों होते हैं? इन्हें अधिक प्रबल बनानेवाले कारक क्या हैं? इसका उत्तर एक जटिल तथ्य है। लेकिन मुख्य रूप से हम यह कह सकते हैं कि एक अम्ल की वियोजन की सीमा H – A बंध की **सामर्थ्य** एवं **ध्रुवणता** पर निर्भर करती है।

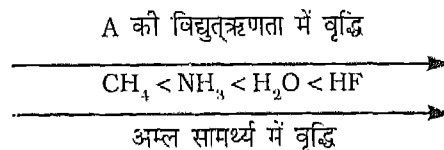
सामान्यत: जब H – A बंध की सामर्थ्य घटती है, अर्थात् बंध के वियोजन में आवश्यक ऊर्जा घटती है, तो HA का अम्ल-सामर्थ्य बढ़ता है। इसी प्रकार जब HA आबंध अधिक ध्रुवीय होता है, अर्थात् H तथा A परमाणुओं के मध्य विद्युत्-ऋणता का अंतर बढ़ता है और आवेश पृथक्करण दृष्टिगत होता है, तो आबंध का वियोजन सरल हो जाता है, जो अम्लीयता में वृद्धि करता है।

परंतु यह ध्यान देने योग्य बात यह है कि जब तत्त्व A आवर्त सारणी के उसी समूह के तत्त्व हों, तो बंध की ध्रुवीय प्रकृति की तुलना में H – A आबंध सामर्थ्य अम्लीयता के निर्धारण में प्रमुख कारक होता है। वर्ग में नीचे की ओर जाने पर ज्यों-ज्यों A का आकार बढ़ता है, त्यों-त्यों H – A आबंध सामर्थ्य घटती है तथा अम्ल सामर्थ्य बढ़ती है। उदाहरणार्थ–

इसी प्रकार H_2S. H_2O से प्रबलतर अम्ल है।

परंतु जब हम आवर्त सारणी के एक ही आवर्त के तत्त्वों की विवेचना करते हैं तो H – A आबंध की ध्रुवणता अम्ल-सामर्थ्य को निर्धारित करने में महत्त्वपूर्ण कारक हो जाती है। ज्यों-ज्यों A की विद्युतऋणता बढ़ती है, त्यों-त्यों अम्ल की सामर्थ्य भी बढ़ती है। उदाहरणार्थ–

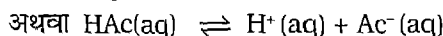
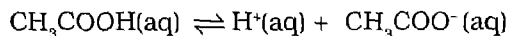
A की विद्युतऋणता में वृद्धि

$$CH_4 < NH_3 < H_2O < HF$$

अम्ल सामर्थ्य में वृद्धि

7.11.8 अम्लों एवं क्षारकों के आयनन में सम आयन प्रभाव

आइए, ऐसीटिक अम्ल का उदाहरण लें, जिसका वियोजन इस साम्यावस्था द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है–

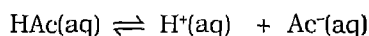
$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$

अथवा $HAc(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + Ac^-(aq)$

$K_a = [H^+][Ac^-] / [HAc]$

ऐसीटिक अम्ल के विलयन में ऐसीटेट आयन को मिलाने पर हाइड्रोजन आयनों की सांद्रता घटती है। इसी प्रकार यदि बाह्य स्रोत से H^+ आयन मिलाए जाएँ, तो साम्यावस्था अवियोजित ऐसीटिक अम्ल की तरफ विस्थापित हो जाती है, अर्थात् उस दिशा में अग्रसर होती है, जिससे हाइड्रोजन आयन सांद्रता $[H^+]$ घटती है। यह घटना सम आयन प्रभाव का उदाहरण है। किसी ऐसे पदार्थ के मिलने से जो विघटन साम्य में पूर्व से उपस्थित आयनिक स्पीशीज़ को और उपलब्ध करवाकर साम्यावस्था को विस्थापित करता है, वह **'सम आयन प्रभाव'** कहलाता है।

अतः हम कह सकते हैं कि सम आयन प्रभाव ला-शातेलिये सिद्धांत पर आधारित है, जिसे हम खंड 7.8 में पढ़ चुके हैं।

0.05 M ऐसीटेट आयन को 0.05 M ऐसीटिक अम्ल में मिलाने पर pH की गणना हम इस प्रकार कर सकते हैं–

$HAc(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + Ac^-(aq)$

प्रारंभिक सांद्रता (M)

0.05 0 0.05

यदि x ऐसीटिक अम्ल में आयनन की मात्रा हों, तो

सांद्रता में परिवर्तन (M)

$-x$ $+x$ $+x$

साम्य सांद्रता (M)

$0.05-x$ x $0.05+x$

इस प्रकार

$K_a = [H^+][Ac^-]/[H\,Ac] = \{(0.05+x)(x)\}/(0.05-x)$

दुर्बल अम्ल के लिए K_a कम होता है $x << 0.05$

अतः $(0.05 + x) \approx (0.05 - x) \approx 0.05$

$1.8 \times 10^{-5} = (x)(0.05 + x) / (0.05 - x)$

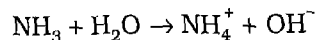
$= x(0.05) / (0.05) = x = [H^+] = 1.8 \times 10^{-5} M$

$pH = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$

उदाहरण 7.24

0.10 M अमोनिया विलयन की pH की गणना कीजिए। इस विलयन के 50 mL को 0.10 M के HCl के 25.0 mL से अभिक्रिया करवाने पर pH की गणना कीजिए। अमोनिया का वियोजन स्थिरांक $K_b = 1.77 \times 10^{-5}$ है।

हल

$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$

$K_b = [NH_4^+][OH^-] / [NH_3] = 1.77 \times 10^{-5}$

उदासीनीकरण से पूर्व

$[NH_4^+] = [OH^-] = x$

$[NH_3] = 0.10 - x \approx 0.10$

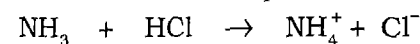
$x^2 / 0.10 = 1.77 \times 10^{-5}$

$x = 1.33 \times 10^{-3} = [OH^-]$

इसलिए $[H^+] = K_w / [OH^-] = 10^{-14} / 10^{-14}/(1.33 \times 10^{-3}) = 7.51 \times 10^{-12}$

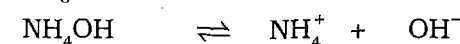
$pH = -\log(7.5 \times 10^{-12}) = 11.12$

25 mL 0.1M HCl विलयन (अर्थात् 2.5 मिली मोल HCl) को 50 mL 0.1 M अमोनिया विलयन (अर्थात् 5 mL मोल NH_3) में मिलाने पर 2.5 मिली मोल अमोनिया अणु उदासीनीकृत हो जाते हैं। शेष 75 mL विलयन में अनुदासीनीकृत 2.5 मिलीमोल NH_3 अणु तथा 2.5 मिलीमोल NH_4^+ रह जाते हैं।

$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

2.5 2.5 0 0

साम्यावस्था पर

0 0 2.5 2.5

परिणामी 75 mL विलयन में 2.5 मिलीमोल NH_4^+ आयन (0.033 M) तथा 2.5 मिलीमोल अनुदासीनीकृत NH_3 अणु (0.033 M) रह जाते हैं। साम्यावस्था में यह NH_3 इस प्रकार रहता है–

$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$0.033M - y$ y y

जहाँ $y = [OH^-] = [NH_4^+]$

परिणामी 75 mL विलयन, उदासीनीकरण के पश्चात् 2.5 मिलीमोल NH_4^+ आयन (0.033 M) से युक्त होता है। अतः NH_4^+ की कुल सांद्रता इस प्रकार दी जाती है–

$[NH_4^+] = 0.033 + y$

चूँकि y कम है, $[NH_4OH] \approx 0.033$ M तथा $[NH_4^+] \approx 0.033M$.

हम जानते हैं कि

$K_b = [NH_4^+][OH^-] / [NH_4OH]$

$= y(0.033)/(0.033) = 1.77 \times 10^{-5} M$

अतः $y = 1.77 \times 10^{-5} = [OH^-]$

$[H^+] = 10^{-14} / 1.77 \times 10^{-5} = 0.56 \times 10^{-9}$

$pH = 9.24$

7.11.9 लवणों का जल-अपघटन एवं इनके विलयन का pH

अम्लों तथा क्षारकों के निश्चित अनुपात में अभिक्रिया द्वारा बनाए गए लवणों का जल में आयनन होता है। आयनन द्वारा बने धनायन, ऋणायन जलीय विलयन में जलयोजित होते हैं या जल से अभिक्रिया करके अपनी प्रकृति के अनुसार अम्ल या क्षार का पुर्नरूत्पादन करते हैं। जल तथा धनायन अथवा ऋणायन या दोनों से होने वाली अन्योन्य प्रक्रिया को 'जल-अपघटन' कहते हैं। इस अन्योन्य क्रिया से pH प्रभावित होती है। प्रबल क्षारकों द्वारा दिए गए धनायन (उदाहरणार्थ– Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} आदि) तथा प्रबल अम्लों द्वारा दिए गए ऋणायन (उदाहरणार्थ– Cl^-, Br^-, NO_3^-, ClO_4^- आदि) केवल जल-योजित होते हैं, जल-अपघटित नहीं होते हैं। इसलिए प्रबल अम्लों तथा प्रबल क्षारों से बने लवणों के घोल उदासीन होते हैं। यानी उनका pH 7 होती है। यद्यपि अन्य प्रकार के लवणों का जल अपघटन होता है।

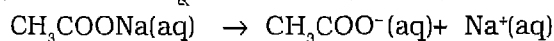
अब हम निम्नलिखित लवणों के जल-अपघटन पर विचार करते हैं:

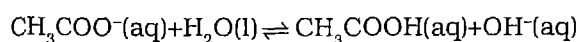
(i) दुर्बल अम्लों एवं प्रबल क्षारकों के लवण, उदाहरणार्थ– CH_3COONa

(ii) प्रबल अम्लों एवं दुर्बल क्षारकों के लवण, उदाहरणार्थ– NH_4Cl, तथा

(iii) दुर्बल अम्लों एवं दुर्बल क्षारकों के लवण, उदाहरणार्थ– CH_3COONH_4

प्रथम उदाहरण में CH_3COONa, दुर्बल अम्ल CH_3COOH तथा प्रबल क्षार NaOH का लवण है, जो जलीय विलयन में पूर्णतया आयनित हो जाता है।

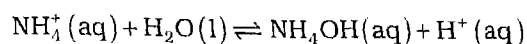
$$CH_3COONa(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$$

इस प्रकार बने ऐसीटेट आयन जल के साथ जल अपघटित होकर ऐसीटिक अम्ल तथा OH^- आयनों का निर्माण करते हैं–

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

ऐसीटिक अम्ल एक दुर्बल अम्ल है ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$), जो विलयन में अनायनित ही रहता है। इसके कारण विलयन में OH^- आयनों की सांद्रता में वृद्धि हो जाती है, जो विलयन को क्षारीय बनाती है। इस प्रकार बने विलयन की pH 7 से ज्यादा होती है।

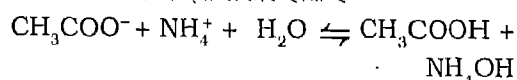
इसी प्रकार दुर्बल क्षारक NH_4OH तथा प्रबल अम्ल HCl से बना NH_4Cl जल में पूर्णतया आयनित हो जाता है।

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

अमोनियम आयनों का जल अपघटन होने से NH_4OH और H^+ आयन बनते हैं।

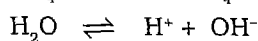
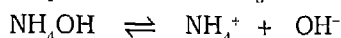
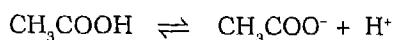
$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4OH(aq) + H^+(aq)$$

अमोनियम हाइड्रॉक्साइड ($K_b = 1.77 \times 10^{-5}$) एक दुर्बल क्षारक है। यह विलयन में अनायनित रहता है। इसके परिणामस्वरूप विलयन में H^+ आयन सांद्रता बढ़ जाती है और विलयन को अम्लीय बना देती है। अतः NH_4Cl के जल में विलयन का pH 7 से कम होगा।

दुर्बल अम्ल तथा दुर्बल क्षारक द्वारा बनाए गए लवण CH_3COONH_4 के जल-अपघटन को देखें। इसके द्वारा दिए गए आयनों का अपघटन इस प्रकार होता है–

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \leftrightharpoons CH_3COOH + NH_4OH$$

CH_3COOH तथा NH_4OH आंशिक रूप से इस प्रकार आयनीकृत रहते हैं–

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

विस्तार से गणना किए बिना कहा जा सकता है कि जल-अपघटन की मात्रा विलयन की सांद्रता से स्वतंत्र होती है। अतः विलयन का pH है–

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}(pK_a - pK_b) \qquad (7.38)$$

विलयन का pH 7 से ज्यादा होगा, यदि अंतरधनात्मक हो तथा pH 7 से कम होगा, यदि अंतर ऋणात्मक हो–

उदाहरण 7.25

ऐसीटिक अम्ल का pK_a तथा अमोनियम हाइड्रॉक्साइड का pK_b क्रमशः 4.76 और 4.75 है। अमोनियम ऐसीटेट विलयन की pH की गणना कीजिए।

हल

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}[pK_a - pK_b]$$
$$= 7 + \tfrac{1}{2}[4.76 - 4.75]$$
$$= 7 + \tfrac{1}{2}[0.01] = 7 + 0.005 = 7.005$$

7.12 बफर-विलयन

शरीर में उपस्थित कई तरल (उदाहरणार्थ–रक्त या मूत्र) के निश्चित pH होते हैं। इनके pH में हुआ परिवर्तन शरीर के ठीक से काम न करने (Malfunctioning) का सूचक है। कई रासायनिक एवं जैविक अभिक्रियाओं में भी pH का

नियंत्रण बहुत महत्त्वपूर्ण होता है। कई औषधीय एवं प्रसाधनीय संरूपणों (Consmetic Formulation) को किसी विशेष pH पर रखा जाता है एवं शरीर में प्रविष्ट कराया जाता है। **ऐसे विलयन, जिनका pH तनु करने अथवा अम्ल या क्षारक की थोड़ी सी मात्रा मिलाने के बाद भी अपरिवर्तित रहता है, 'बफर-विलयन' कहलाते हैं।** ज्ञात pH के विलयन के अम्ल को pK_a तथा क्षारक के pK_b के विदित मानों तथा अम्लों और लवणों के अनुपात या अम्लों तथा क्षारकों के अनुपात के नियंत्रण द्वारा बनाते हैं। ऐसिटिक अम्ल तथा सोडियम एसिटेट का मिश्रण लगभग pH, 4.75 का बफर विलयन देता है तथा अमोनियम क्लोराइड एवं अमोनियम हाइड्रॉक्साइड का मिश्रण pH, 9.25 देता है। बफर विलयनों के बारे में उच्च कक्षाओं में हम और अधिक पढ़ेंगे।

7.13 अल्पविलेय लवणों की विलेयता साम्यावस्था

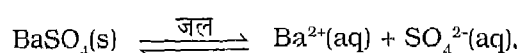
हमें ज्ञात है कि जल में आयनिक ठोसों की विलेयता में बहुत अंतर रहता है। इनमें से कुछ तो इतने अधिक विलेय (जैसे कैल्सियम क्लोराइड) हैं कि वे प्रकृति में आर्द्रताग्राही होते हैं तथा वायुमंडल से जल-वाष्प शोषित कर लेते हैं। कुछ अन्य (जैसे लीथियम फ्लुओराइड) की विलेयता इतनी कम है कि इन्हें सामान्य भाषा में 'अविलेय' कहते हैं। विलेयता कई बातों पर निर्भर करती है, जिनमें से मुख्य है, लवण की जालक ऊष्मा (Lattice Enthalpy) तथा विलयन में आयनों की विलायक एंथैल्पी है। एक लवण को विलायक में घोलने के लिए आयनों के मध्य प्रबल आकर्षण बल (जालक एंथैल्पी) से आयन-विलायक अन्योन्य क्रिया अधिक होनी चाहिए। आयनों की विलायक एंथैल्पी को विलायकीयन के रूप में निरूपित करते हैं, जो सदैव ऋणात्मक होती है। अतः विलायकीय प्रक्रिया में ऊर्जा मुक्त होती है। विलायकीयन ऊर्जा की मात्रा विलायक की प्रकृति पर निर्भर होती है। अध्रुवीय (सहसंयोजक) विलायक में विलायकीयन एंथैल्पी की मात्रा कम होती है, जो लवण की जालक ऊर्जा को पराथव (Overcome) करने में सक्षम नहीं है। परिणामस्वरूप लवण अध्रुवी विलायक में नहीं घुलता है। यदि कोई लवण एक सामान्य नियम से जल में घुल सकता है, तो इसकी विलायकीयन एंथैल्पी लवण की जालक एंथैल्पी से अधिक होनी चाहिए। प्रत्येक लवण की एक अभिलाक्षणीय विलेयता होती है, जो ताप पर निर्भर करती है। प्रत्येक लवण की अपनी विशिष्ट विलेयता होती है। यह ताप पर निर्भर करती है। हम इन लवणों को इनकी विलेयता के

वर्ग I	विलेय	विलेयता > 0.1 M
वर्ग II	कुछ कम विलेय	0.01 < विलेयता < 0.1 M
वर्ग III	अल्प विलेय	विलेयता < 0.01 M

अब हम अन्य विलेय आयनिक लवण तथा इसके संतृप्त जलीय विलयन के बीच साम्यावस्था पर विचार करेंगे।

7.13.1 विलेयता गुणनफल स्थिरांक

आइए, बेरियम सल्फेट सदृश ठोस लवण, जो इसके संतृप्त जलीय विलयन के संपर्क में है, पर विचार करें। अघुलित ठोस तथा इसके संतृप्त विलयन के आयन के मध्य साम्यावस्था को निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जाता है–

$$BaSO_4(s) \xrightleftharpoons{\text{जल}} Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq),$$

साम्यावस्था स्थिरांक निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जाता है–

$$K = \{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]\} / [BaSO_4]$$

शुद्ध ठोस पदार्थ की सांद्रता स्थिर होती है।

अतः $K_{sp} = K[BaSO_4] = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ (7.39)

K_{sp} को 'विलेयता गुणनफल-स्थिरांक' या 'विलेयता गुणनफल' कहते हैं। उपरोक्त समीकरण में K_{sp} का प्रायोगिक मान 298 K पर 1.1×10^{-10} है। इसका अर्थ यह है कि ठोस बेरियम सल्फेट, जो अपने संतृप्त विलयन के साथ साम्यावस्था में है, के लिए बेरियम तथा सल्फेट आयनों की सांद्रताओं का गुणनफल इसके विलेयता-गुणनफल स्थिरांक के तुल्य होता है। इन दोनों आयनों की सांद्रता बेरियम सल्फेट की मोलर-विलेयता के बराबर होगी। यदि मोलर विलेयता 'S' हो, तो

$1.1 \times 10^{-10} = (S)(S) = S^2$ या $S = 1.05 \times 10^{-5}$

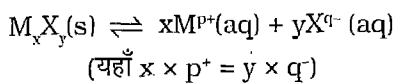
इस प्रकार बेरियम सल्फेट की मोलर-विलेयता 1.05×10^{-5} mol L^{-1} होगी।

कोई लवण वियोजन के फलस्वरूप भिन्न-भिन्न आवेशों वाले दो या दो से अधिक ऋणायन या धनायन दे सकता है। उदाहरण के लिए– आइए, हम जिर्कोनियम फॉस्फेट $(Zr^{4+})_3(PO_4^{3-})_4$ सदृश लवण पर विचार करें, जो चार धनावेशवाले तीन जिर्कोनियम आयनों एवं तीन ऋण आवेशवाले 4 फास्फेट ऋणायनों में वियोजित होता है। यदि जिर्कोनियम फास्फेट की मोलर-विलेयता 'S' हो, तो इस यौगिक के रससमीकरणमितीय अनुपात के अनुसार

$[Zr^{4+}] = 3S$ तथा $[PO_4^{3-}] = 4S$ होंगे।

अतः $K_{sp} = (3S)^3 (4S)^4 = 6912 (S)^7$

यदि किसी ठोस लवण, जिसका सामान्य सूत्र $M_x^{p+} X_y^{q-}$ हो, जो अपने संतृप्त विलयन के साथ साम्यावस्था में हो तथा जिसकी मोलर-विलेयता 'S' हो, को निम्नलिखित समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है–

$$M_xX_y(s) \rightleftharpoons xM^{p+}(aq) + yX^{q-}(aq)$$
$$(\text{यहाँ } x \times p^+ = y \times q^-)$$

तथा इसका विलेयता-गुणनफल स्थिरांक निम्नलिखित समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है–

$$K_{sp} = [M^{p+}]^x[X^{q-}]^y = (xS)^x(yS)^y \qquad (7.40)$$
$$= x^x \cdot y^y \cdot S^{(x+y)}$$
$$S^{(x+y)} = K_{sp} / x^x \cdot y^y$$

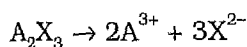
इसलिए $\quad S = (K_{sp} / x^x \cdot y^y)^{1/x+y} \qquad (7.41)$

समीकरण में जब एक या अधिक स्पीशीज़ की सांद्रता उनकी साम्यावस्था सांद्रता नहीं होती है, तब K_{sp} को Q_{sp} से व्यक्त किया जाता है (देखें इकाई 7.6.2)। स्पष्ट है कि साम्यावस्था पर $K_{sp} = Q_{sp}$ होता है, किंतु अन्य परिस्थितियों में यह अवक्षेपण या विलयन (Dissolution) प्रक्रियाओं का संकेत देता है। सारणी 7.9 में 298 K पर कुछ सामान्य लवणों के विलेयता-गुणनफल स्थिरांकों के मान दिए गए हैं।

उदाहरण 7.26

यह मानते हुए कि किसी भी प्रकार के आयन जल से अभिक्रिया नहीं करते, शुद्ध जल में A_2X_3 की विलेयता की गणना कीजिए। A_2X_3 का विलेयता गुणनफल $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-23}$ है।

हल

$A_2X_3 \rightarrow 2A^{3+} + 3X^{2-}$

$K_{sp} = [A^{3+}]^2 [X^{2-}]^3 = 1.1 \times 10^{-23}$

यदि S = A_2X_3, की विलेयता, तो

$[A^{3+}] = 2S;\ [X^{2-}] = 3S$

इस प्रकार $K_{sp} = (2S)^2(3S)^3 = 108S^5$

$= 1.1 \times 10^{-23}$

अतः: $\quad S^5 = 1 \times 10^{-25}$

$S = 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L.

उदाहरण 7.27

दो अल्प विलेय लवणों $Ni(OH)_2$ एवं AgCN के विलेयता-गुणनफल के मान क्रमशः 2.0×10^{-15} एवं

सारणी 7.9 298K पर कुछ सामान्य आयनिक लवणों के विलेयता-गुणनफल स्थिरांक K_{sp} के मान

लवण का नाम	सूत्र	K_{sp}
सिल्वर ब्रोमाइड	$AgBr$	5.0×10^{-13}
सिल्वर कार्बोनेट	Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}
सिल्वर क्रोमेट	Ag_2CrO_4	1.1×10^{-12}
सिल्वर क्लोराइड	$AgCl$	1.8×10^{-10}
सिल्वर सल्फेट	AgI	8.3×10^{-17}
ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड	Ag_2SO_4	1.4×10^{-5}
बेरियम क्रोमेट	$Al(OH)_3$	1.3×10^{-33}
बेरियम फ्लुओराइड	$BaCrO_4$	1.2×10^{-10}
बेरियम सल्फेट	BaF_2	1.0×10^{-6}
कैल्सियम कार्बोनेट	$BaSO_4$	1.1×10^{-10}
कैल्सियम फ्लुओराइड	$CaCO_3$	2.8×10^{-9}
कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड	CaF_2	5.3×10^{-9}
कैल्सियम ऑक्सेलेट	$Ca(OH)_2$	5.5×10^{-6}
कैल्सियम सल्फेट	CaC_2O_4	4.0×10^{-9}
कैडमियम हाइड्रॉक्साइड	$CaSO_4$	9.1×10^{-6}
कैड्मियम सल्फाइड	$Cd(OH)_2$	2.5×10^{-14}
क्रोमियम हाइड्रॉक्साइड	CdS	8.0×10^{-27}
क्यूप्रस ब्रोमाइड	$Cr(OH)_3$	6.3×10^{-31}
क्यूप्रिक कार्बोनेट	$CuBr$	5.3×10^{-9}
क्यूप्रस क्लोराइड	$CuCO_3$	1.4×10^{-10}
क्यूप्रिक हाइड्रॉक्साइड	$CuCl$	1.7×10^{-6}
क्यूप्रस आयोडाइड	$Cu(OH)_2$	2.2×10^{-20}
क्यूप्रिक सल्फाइड	CuI	1.1×10^{-12}
फेरस कार्बोनेट	CuS	6.3×10^{-36}
फेरस हाइड्रॉक्साइड	$FeCO_3$	3.2×10^{-11}
फेरिक हाइड्रॉक्साइड	$Fe(OH)_2$	8.0×10^{-16}
फेरस सल्फाइड	$Fe(OH)_3$	1.0×10^{-38}
मरक्यूरस ब्रोमाइड	FeS	6.3×10^{-18}
मरक्यूरस क्लोराइड	Hg_2Br_2	5.6×10^{-23}
मरक्यूरस आयोडाइड	Hg_2Cl_2	1.3×10^{-18}
मरक्यूरस सल्फेट	Hg_2I_2	4.5×10^{-29}
मरक्यूरिक सल्फाइड	Hg_2SO_4	7.4×10^{-7}
मैग्नीशियम कार्बोनेट	HgS	4.0×10^{-53}
मैग्नीशियम फ्लुओराइड	$MgCO_3$	3.5×10^{-8}
मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड	MgF_2	6.5×10^{-9}
मैग्नीशियम ऑक्सेलेट	$Mg(OH)_2$	1.8×10^{-11}
मैग्नीज कार्बोनेट	MgC_2O_4	7.0×10^{-7}
मैग्नीज सल्फाइड	$MnCO_3$	1.8×10^{-11}
मैग्नीज सल्फाइड	MnS	2.5×10^{-13}
निकैल हाइड्रॉक्साइड	$Ni(OH)_2$	2.0×10^{-15}
निकैल सल्फाइड	NiS	4.7×10^{-5}
लेड ब्रोमाइड	$PbBr_2$	4.0×10^{-5}
लेड कार्बोनेट	$PbCO_3$	7.4×10^{-14}
लेड क्लोराइड	$PbCl_2$	1.6×10^{-5}
लेड फ्लुओराइड	PbF_2	7.7×10^{-8}
लेड हाइड्रॉक्साइड	$Pb(OH)_2$	1.2×10^{-15}
लेड आयोडाइड	PbI_2	7.1×10^{-9}
लेड सल्फेट	$PbSO_4$	1.6×10^{-8}
लेड सल्फाइड	PbS	8.0×10^{-28}
स्टेनस हाइड्रॉक्साइड	$Sn(OH)_2$	1.4×10^{-28}
स्टेनस सल्फाइड	SnS	1.0×10^{-25}
स्ट्रॉन्शियम कार्बोनेट	$SrCO_3$	1.1×10^{-10}
स्ट्रॉन्शियम फ्लुओराइड	SrF_2	2.5×10^{-9}
स्ट्रॉन्शियम सल्फेट	$SrSO_4$	3.2×10^{-7}
थैलस ब्रोमाइड	$TlBr$	3.4×10^{-6}
थैलस क्लोराइड	$TlCl$	1.7×10^{-4}
थैलस आयोडाइड	TlI	6.5×10^{-8}
जिंक कार्बोनेट	$ZnCO_3$	1.4×10^{-11}

हल

$AgCN \rightleftharpoons Ag^+ + CN^-$

$K_{sp} = [Ag^+][CN^-] = 6 \times 10^{-17}$

$Ni(OH)_2 \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2OH^-$

$K_{sp} = [Ni^{2+}][OH^-]^2 = 2 \times 10^{-15}$

यदि $[Ag^+] = S_1$, तो $[CN^-] = S_1$

यदि $[Ni^{2+}] = S_2$, तो $[OH^-] = 2S_2$

$S_1^2 = 6 \times 10^{-17}$, $S_1 = 7.8 \times 10^{-9}$

$(S_2)(2S_2)^2 = 2 \times 10^{-15}$, $S_2 = 0.58 \times 10^{-4}$

AgCN से $Ni(OH)_2$ की विलेयता अधिक है।

7.13.2 आयनिक लवणों की विलेयता पर सम आयन प्रभाव

ला-शातलिए सिद्धांत के अनुसार, यह आशा की जाती है कि यदि किसी लवण विलयन में किसी एक आयन की सांद्रता बढ़ाने पर आयन अपने विपरीत आवेश के आयन के साथ संयोग करेगा तथा विलयन से कुछ लवण तब तक अवक्षेपित होगा, जब तक एक बार पुन: $K_{sp} = Q_{sp}$ न हो जाए। यदि किसी आयन की सांद्रता घटा दी जाए, तो कुछ और लवण घुलकर दोनों आयनों की सांद्रता बढ़ा देंगे, ताकि फिर $K_{sp} = Q_{sp}$ हो जाए। यह विलेय लवणों के लिए भी लागू हैं, सिवाय इसके कि आयनों की उच्च सांद्रता के कारण Q_{sp} व्यंजक में मोलरता के स्थान पर हम सक्रियता (activities) का प्रयोग करते हैं। इस प्रकार सोडियम क्लोराइड के संतृप्त विलयन में HCI के वियोजन से प्राप्त क्लोराइड आयन की सांद्रता (सक्रियता) बढ़ जाने के कारण सोडियम क्लोराइड का अवक्षेपण हो जाता है। इस विधि से प्राप्त सोडियम क्लोराइड बहुत ही शुद्ध होता है। इस प्रकार हम सोडियम अथवा मैग्नीशियम सल्फेट जैसी अशुद्धियाँ दूर कर लेते हैं। भारात्मक विश्लेषण में किसी आयन को बहुत कम विलेयता वाले उसके अल्प विलेय लवण के रूप में पूर्णरूपेण अवक्षेपित करने में भी सम आयन प्रभाव का प्रयोग किया जाता है। इस प्रकार हम भारात्मक विश्लेषण में सिल्वर आयन का अवक्षेपण सिल्वर क्लोराइड के रुप में, फेरिक अम्ल का अवक्षेपण फेरिक हाइड्रॉक्साइड के रुप में तथा अवक्षेपण बेरियम आयन का बेरियम सल्फेट के रूप में कर सकते हैं।

उदाहरण 7.28

0.10 M NaOH में $Ni(OH)_2$ की मोलर विलेयता की गणना किजिए। $Ni(OH)_2$ का आयनिक गुणनफल 2.0×10^{-15} है।

हल

माना कि $Ni(OH)_2$ की विलेयता S mol L^{-1} के विलेय होने से Ni^{2+} के (S) मोल एवं OH^- के 2S mol L^{-1} मोल लिटर बनते हैं, लेकिन OH^- की कुल सांद्रता OH^- (0.10 + 2S) mol L^{-1} होगी, क्योंकि विलयन में पहले से ही NaOH से प्राप्त 0.10 mol L^{-1} उपस्थित है।

$K_{sp} = 2.0 \times 10^{-15} = [Ni^{2+}][OH^-]^2 = (S)(0.10 + 2S)^2$

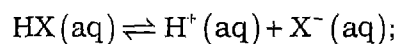
चूँकि K_{sp} का मान कम है $2S << 0.10$

अत: $(0.10 + 2S) \approx 0.10$

अर्थात् $2.0 \times 10^{-15} = S(0.10)^2$

$S = 2.0 \times 10^{-13}$ M $= [Ni^{2+}]$

दुर्बल अम्ल के लवणों की विलेयता कम pH पर बढ़ती है, क्योंकि कम pH पर ऋणायन की सांद्रता इसके प्रोटोनीकरण

के कारण घटती है, जो लवण की विलेयता को बढ़ा देता है। इससे $K_{sp} = Q_{sp}$ हमें दो साम्यों को एक साथ संतुष्ट करना होता है, अर्थात् $K_{sp} = [M^+][X^-]$,

$$HX(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + X^-(aq);$$

$$K_a = \frac{[H^+(aq)][X^-(aq)]}{[HX(aq)]}$$

$[X^-] / [HX] = K_a / [H^+]$

दोनों तरफ का व्युत्क्रम लेकर 1 जोड़ने पर हमें प्राप्त होगा

$$\frac{[HX]}{[X]} + 1 = \frac{[H^+]}{K_a} + 1$$

$$\frac{[HX] + [X^-]}{[X^-]} = \frac{[H^+] + K_a}{K_a}$$

पुन: व्युत्क्रम लेने पर हमें प्राप्त होगा $[X^-] / \{[X^-] + [HX]\} = f = K_a / (K_a + [H^+])$। यह देखा जा सकता है कि pH के घटने पर 'f' भी घटता है। यदि दी गई pH पर लवण की विलेयता S हो, तो

$K_{sp} = [S][f S] = S^2 \{K_a / (K_a + [H^+])\}$ एवं

$S = \{K_{sp}([H^+] + K_a) / K_a\}^{1/2}$ (7.42)

अत: S, $[H^+]$ के बढ़ने या pH के घटने पर विलेयता बढ़ती है।

पदार्थ	संभवन एंथैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$ / (kJ mol^{-1})	गिब्ज संभवन ऊर्जा, $\Delta_f G^\ominus$ / (kJ mol^{-1})	एंट्रॉपी,* $S^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})
मर्क्यूरी			
$Hg(l)$	0	0	76.02
$Hg(g)$	61.32	31.82	174.96
$HgO(s)$	–90.83	–58.54	70.29
$Hg_2Cl_2(s)$	–265.22	–210.75	192.5
नाइट्रोजन			
$N_2(g)$	0	0	191.61
$NO(g)$	90.25	86.55	210.76
$N_2O(g)$	82.05	104.20	219.85
$NO_2(g)$	33.18	51.31	240.06
$N_2O_4(g)$	9.16	97.89	304.29
$HNO_3(l)$	–174.10	–80.71	155.60
$HNO_3(aq)$	–207.36	–111.25	146.4
$NO_3^-(aq)$	–205.0	–108.74	146.4
$NH_3(g)$	–46.11	–16.45	192.45
$NH_3(aq)$	–80.29	–26.50	111.3
$NH_4^+(aq)$	–132.51	–79.31	113.4
$NH_2OH(s)$	–114.2	—	—
$HN_3(g)$	294.1	328.1	238.97
$N_2H_4(l)$	50.63	149.34	121.21
$NH_4NO_3(s)$	–365.56	–183.87	151.08
$NH_4Cl(s)$	–314.43	–202.87	94.6
$NH_4ClO_4(s)$	–295.31	–88.75	186.2
ऑक्सीजन			
$O_2(g)$	0	0	205.14
$O_3(g)$	142.7	163.2	238.93
$OH^-(aq)$	–229.99	–157.24	–10.75
फॉस्फोरस			
P(s), white	0	0	41.09
$P_4(g)$	58.91	24.44	279.98
$PH_3(g)$	5.4	13.4	210.23
$P_4O_{10}(s)$	–2984.0	–2697.0	228.86
$H_3PO_3(aq)$	–964.8	—	—
$H_3PO_4(l)$	–1266.9	—	—
$H_3PO_4(aq)$	–1277.4	–1018.7	—
$PCl_3(l)$	–319.7	–272.3	217.18
$PCl_3(g)$	–287.0	–267.8	311.78
$PCl_5(g)$	–374.9	–305.0	364.6
पोटैशियम			
K(s)	0	0	64.18
K(g)	89.24	60.59	160.34
$K^+(aq)$	–252.38	–283.27	102.5
KOH(s)	–424.76	–379.08	78.9
KOH(aq)	–482.37	–440.50	91.6
KF(s)	–567.27	–537.75	66.57

पदार्थ	संभवन एंथैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	गिब्ज संभवन ऊर्जा, $\Delta_f G^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	एंट्रॉपी,* $S^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})
पोटैशियम			
KCl(s)	–436.75	–409.14	82.59
KBr(s)	–393.80	–380.66	95.90
KI(s)	–327.90	–324.89	106.32
$KClO_3$(s)	–397.73	–296.25	143.1
$KClO_4$(s)	–432.75	–303.09	151.0
K_2S(s)	–380.7	–364.0	105
K_2S(aq)	–471.5	–480.7	190.4
सिलिकन			
Si(s)	0	0	18.83
SiO_2(s, α)	–910.94	–856.64	41.84
सिल्वर			
Ag(s)	0	0	42.55
Ag^+(aq)	105.58	77.11	72.68
Ag_2O(s)	–31.05	–11.20	121.3
AgBr(s)	–100.37	–96.90	107.1
AgBr(aq)	–15.98	–26.86	155.2
AgCl(s)	–127.07	–109.79	96.2
AgCl(aq)	–61.58	–54.12	129.3
AgI(s)	–61.84	–66.19	115.5
AgI(aq)	50.38	25.52	184.1
$AgNO_3$(s)	–124.39	–33.41	140.92
सोडियम			
Na(s)	0	0	51.21
Na(g)	107.32	76.76	153.71
Na^+(aq)	–240.12	–261.91	59.0
NaOH(s)	–425.61	–379.49	64.46
NaOH(aq)	–470.11	–419.15	48.1
NaCl(s)	–411.15	–384.14	72.13
NaCl(aq)	–407.3	–393.1	115.5
NaBr(s)	–361.06	–348.98	86.82
NaI(s)	–287.78	–286.06	98.53
$NaHCO_3$(s)	–947.7	–851.9	102.1
Na_2CO_3(s)	–1130.9	–1047.7	136.0
सल्फर			
S(s), रॉम्बिक	0	0	31.80
S(s), मोनोक्लिनिक	0.33	0.1	32.6
S^{2-}(aq)	33.1	85.8	–14.6
SO_2(g)	–296.83	–300.19	248.22
SO_3(g)	–395.72	–371.06	256.76
H_2SO_4(l)	–813.99	–690.00	156.90
H_2SO_4(aq)	–909.27	–744.53	20.1
SO_4^{2-}(aq)	–909.27	–744.53	20.1
H_2S(g)	–20.63	–33.56	205.79
H_2S(aq)	–39.7	–27.83	121
SF_6(g)	–1209	–1105.3	291.82

(जारी)

पदार्थ	संभवन एंथैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	गिब्ज संभवन ऊर्जा, $\Delta_f G^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	एंट्रॉपी,* $S^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})
टिन			
Sn(s), सफेद	0	0	51.55
Sn(s), धूसर	–2.09	0.13	44.14
SnO(s)	–285.8	–256.9	56.5
SnO_2(s)	–580.7	–519.6	52.3
जिंक			
Zn(s)	0	0	41.63
Zn^{2+}(aq)	–153.89	–147.06	–112.1
ZnO(s)	–348.28	–318.30	43.64
Zn(g)	+130.73	+95.14	160.93

*व्यक्तिगत आयनों के लिए उनके विलयनों में एंट्रॉपी का मान जल में H^+ के लिए शून्य मानकर निर्धारित किया जाता है और तब समस्त आयनों की एंट्रॉपी इसके सापेक्ष परिभाषित की जाती है। इसलिए ऋणात्मक एंट्रॉपी वह है, जो जल में H^+ की अपेक्षा कम मान की है।

कार्बनिक यौगिक

पदार्थ	दहन एंथैल्पी, $\Delta_c H^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	संभवन एंथैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	गिब्ज संभवन ऊर्जा, $\Delta_f G^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	एंट्रॉपी, $S^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})
हाइड्रोकार्बन				
CH_4(g), मेथैन	–890	–74.81	–50.72	186.26
C_2H_2(g), इथाइन (एस्टलीन)	–1300	226.73	209.20	200.94
C_2H_4(g), इथीन (इथाईलीन)	–1411	52.26	68.15	219.56
C_2H_6(g), इथेन	–1560	–84.68	–32.82	229.60
C_3H_6(g), प्रोपीन (प्रोपाइलीन)	–2058	20.42	62.78	266.6
C_3H_6(g), साइक्लोप्रोपेन	–2091	53.30	104.45	237.4
C_3H_8(g), प्रोपेन	–2220	–103.85	–23.49	270.2
C_4H_{10}(g), ब्यूटेन	–2878	–126.15	–17.03	310.1
C_5H_{12}(g), पेंटेन	–3537	–146.44	–8.20	349
C_6H_6(l), बेंजीन	–3268	49.0	124.3	173.3
C_6H_6(g)	–3302	–	–	–
C_7H_8(l), टालवीन	–3910	12.0	113.8	221.0
C_7H_8(g)	–3953	–	–	–
C_6H_{12}(l), साइक्लोहेक्सेन	–3920	–156.4	26.7	204.4
C_6H_{12}(g),	–3953	–	–	–
C_8H_{18}(l), ओक्टेन	–5471	–249.9	6.4	358
ऐल्कोहॉल और फिनोल				
CH_3OH(l), मेथैनॉल	–726	–238.86	–166.27	126.8
CH_3OH(g)	–764	–200.66	–161.96	239.81
C_2H_5OH(l), ऐथेनॉल	–1368	–277.69	–174.78	160.7
C_2H_5OH(g)	–1409	–235.10	–168.49	282.70
C_6H_5OH(s), फिनोल	–3054	–164.6	–50.42	144.0

पदार्थ	दहन एंथैल्पी, $\Delta_c H^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	संभवन एंथैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	गिब्ज संभवन ऊर्जा, $\Delta_f G^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	एंट्रॉपी, $S^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})
कार्बोक्सिलिक अम्ल				
HCOOH(l), फॉर्मिक अम्ल	–255	–424.72	–361.35	128.95
CH_3COOH(l), ऐसीटिक अम्ल	–875	–484.5	–389.9	159.8
CH_3COOH (aq)	–	–485.76	–396.64	86.6
$(COOH)_2$(s), ऑक्सेलिक अम्ल	–254	–827.2	–697.9	120
C_6H_5COOH(s), बेन्ज़ोइक अम्ल	–3227	–385.1	–245.3	167.6
एल्डीहाइड और कीटोन				
HCHO(g), मेथैनैल (formaldehyde)	–571	–108.57	–102.53	218.77
CH_3CHO(l), एथानल (ऐसीटऐल्डीहाइड)	–1166	–192.30	–128.12	160.2
CH_3CHO(g)	–1192	–166.19	–128.86	250.3
CH_3COCH_3(l), प्रोपेनोन (ऐसीटोन)	–1790	–248.1	–155.4	200
शर्करा				
$C_6H_{12}O_6$(s), ग्लूकोस	–2808	–1268	–910	212
$C_6H_{12}O_6$(aq)	–	–	–917	–
$C_6H_{12}O_6$(s), फ्रक्टोज़	–2810	–1266	–	–
$C_{12}H_{22}O_{11}$(s), सूक्रोस	–5645	–2222	–1545	360
नाइट्रोजन यौगिक				
$CO(NH_2)_2$(s), यूरिया	–632	–333.51	–197.33	104.60
$C_6H_5NH_2$(l), ऐनिलीन	–3393	31.6	149.1	191.3
NH_2CH_2COOH(s), ग्लाइसीन	–969	–532.9	–373.4	103.51
CH_3NH_2(g), मेथिलऐमीन	–1085	–22.97	32.16	243.41

परिशिष्ट VII

वैद्युत् रासायनिक क्रम में 298 K पर मानक विभव

अपचयन अर्ध अभिक्रिया	$E^{\ominus}/V$	अपचयन अर्ध अभिक्रिया	$E^{\ominus}/V$
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow XeO_3 + 3H_2O$	+3.0	$Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$	+0.52
$F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F-$	+2.87	$NiOOH + H_2O + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0.49
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow O_2 + H_2O$	+2.07	$Ag_2CrO_4 + 2e^- \longrightarrow 2Ag + CrO_4^{2-}$	+0.45
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2SO_4^{2-}$	+2.05	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$	+0.40
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag^+$	+1.98	$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow ClO_3^- + 2OH^-$	+0.36
$Co^{3+} + e^- \longrightarrow Co^{2+}$	+1.81	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0.36
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.78	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	+0.34
$Au^+ + e^- \longrightarrow Au$	+1.69	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0.27
$Pb^{4+} + 2e^- \longrightarrow Pb^{2+}$	+1.67	$AgCl + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-$	+0.27
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow Cl_2 + 2H_2O$	+1.63	$Bi^{3+} + 3e^- \longrightarrow Bi$	+0.20
$Ce^{4+} + e^- \longrightarrow Ce^{3+}$	+1.61	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0.17
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow Br_2 + 2H_2O$	+1.60	$Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^+$	+0.16
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51	$Sn^{4+} + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}$	+0.15
$Mn^{3+} + e^- \longrightarrow Mn^{2+}$	+1.51	$AgBr + e^- \longrightarrow Ag + Br^-$	+0.07
$Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au$	+1.40	$Ti^{4+} + e^- \longrightarrow Ti^{3+}$	0.00
$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	+1.36	$2H^+ + 2e- \longrightarrow H_2$	0.0 by परिभाषानुसार
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33	$Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe$	–0.04
$O_3 + H_2O + 2e^- \longrightarrow O_2 + 2OH^-$	+1.24	$O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow HO_2^- + OH^-$	–0.08
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.23	$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$	–0.13
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow ClO_3^- + 2H_2O$	+1.23	$In^+ + e^- \longrightarrow In$	–0.14
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23	$Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$	–0.14
$Pt^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pt$	+1.20	$AgI + e^- \longrightarrow Ag + I^-$	–0.15
$Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^-$	+1.09	$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$	–0.23
$Pu^{4+} + e^- \longrightarrow Pu^{3+}$	+0.97	$V^{3+} + e^- \longrightarrow V^{2+}$	–0.26
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow NO + 2H_2O$	+0.96	$Co^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co$	–0.28
$2Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}$	+0.92	$In^{3+} + 3e^- \longrightarrow In$	–0.34
$ClO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0.89	$Tl^+ + e^- \longrightarrow Tl$	–0.34
$Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg$	+0.86	$PbSO_4 + 2e^- \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$	–0.36
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \longrightarrow NO_2 + H_2O$	+0.80	$Ti^{3+} + e^- \longrightarrow Ti^{2+}$	–0.37
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	+0.80	$Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd$	–0.40
$Hg_2^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2Hg$	+0.79	$In^{2+} + e^- \longrightarrow In^+$	–0.40
$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	+0.77	$Cr^{3+} + e^- \longrightarrow Cr^{2+}$	–0.41
$BrO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Br^- + 2OH^-$	+0.76	$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	–0.44
$Hg_2SO_4 + 2e^- \longrightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	+0.62	$In^{3+} + 2e^- \longrightarrow In^+$	–0.44
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0.60	$S + 2e^- \longrightarrow S^{2-}$	–0.48
$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$	+0.56	$In^{3+} + e^- \longrightarrow In^{2+}$	–0.49
$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$	+0.54	$U^{4+} + e^- \longrightarrow U^{3+}$	–0.61
$I_3^- + 2e^- \longrightarrow 3I^-$	+0.53	$Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$	–0.74
		$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	–0.76

(जारी)

अपचयन अर्ध अभिक्रिया	$E^{\ominus}/V$	अपचयन अर्ध अभिक्रिया	$E^{\ominus}/V$
$Cd(OH)_2 + 2e^- \longrightarrow Cd + 2OH^-$	–0.81	$La^{3+} + 3e^- \longrightarrow La$	–2.52
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$	–0.83	$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	–2.71
$Cr^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cr$	–0.91	$Ca^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ca$	–2.87
$Mn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mn$	–1.18	$Sr^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sr$	–2.89
$V^{2+} + 2e^- \longrightarrow V$	–1.19	$Ba^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ba$	–2.91
$Ti^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ti$	–1.63	$Ra^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ra$	–2.92
$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$	–1.66	$Cs^+ + e^- \longrightarrow Cs$	–2.92
$U^{3+} + 3e^- \longrightarrow U$	–1.79	$Rb^+ + e^- \longrightarrow Rb$	–2.93
$Sc^{3+} + 3e^- \longrightarrow Sc$	–2.09	$K^+ + e^- \longrightarrow K$	–2.93
$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$	–2.36	$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	–3.05
$Ce^{3+} + 3e^- \longrightarrow Ce$	–2.48		

कुछ चुने हुए प्रश्नों के उत्तर

एकक 1

1.17 $\sim 15 \times 10^{-4}$ g , 1.25×10^{-4} m

1.18 (i) 4.8×10^{-3} (ii) 2.34×10^{-5} (iii) 8.008×10^{-3} (iv) 5.000×10^{-2}
(v) 6.0012×10^{-0}

1.19 (i) 2 (ii) 3 (iii) 4 (iv) 3
(v) 4 (vi) 5

1.20 (i) 34.2 (ii) 10.4 (iii) 0.0460 (iv) 2810

1.21 (क) गुणित अनुपात का नियम (b) (i) (10^6 mm, 10^{15} pm)
(ii) (10^6 kg, 10^9 ng)
(iii) (10^{-3} L, 10^{-3} dm^3)

1.22 6.00×10^{-1} m =0.600 m

1.23 (i) B सीमांत है। (ii) A सीमांत है।
(iii) कोई नहीं (iv) B सीमांत है।
(v) A सीमांत है।

1.24 (i) 2571 g (ii) 428.5g
(iii) हाइड्रोजन अभिक्रिया नहीं करेगी; 571.5 g

1.26 इस आयतन

1.27 (i) 2.87×10^{-11}pm (ii) 1.515×10^{-5} s (iii) 2.5365×10^{-2}kg

1.30 1.99265×10^{-23}g

1.31 (i) 3 (ii) 4 (iii) 4

1.32 39.948 g mol^{-1}

1.33 (i) 3.131×10^{-25} परमाणु (ii) 13 परमाणु (iii) 7.8286×10^{-24} परमाणु

1.34 मूलानुपाती सूत्र CH, मोलर द्रव्यमान 22.0 g mol^{-1}, अणु सूत्र C_2H_2

1.35 0.94 g $CaCO_3$

1.36 8.40 g HCl

एकक 2

2.1 (i) 1.099×10^{27} इलेक्ट्रॉन (ii) 5.48×10^{-7} kg, 9.65×10^4C

2.2 (i) 6.022×10^{24} इलेक्ट्रॉन
(ii) (a) 2.4088×10^{21} न्यूट्रान (b) 4.0347×10^{-6} kg
(iii) (a) 1.2044×10^{22} प्रोटॉन (b) 2.015×10^{-5} kg

2.3 7,6: 8,8: 12,12: 30,26: 50, 38

2.4 (i) Cl (ii) U (iii) Be

2.5 5.17×10^{14} s^{-1}, $1.72 \times 10^{6} m^{-1}$

2.6 (i) 1.988×10^{-18} J (ii) 3.98×10^{-15} J

2.7 6.0×10^{-2} m, 5.0×10^{9} s^{-1} and 16.66 m^{-1}

2.8 2.012×10^{16} फोटॉन

2.9 (i) 4.97×10^{-19} J (3.10 eV); (ii) 0.97 eV (iii) 5.84×10^{5} m s^{-1}

2.10 494 kJ mol^{-1}

2.11 $7.18 \times 10^{19} s^{-1}$

2.12 $4.41 \times 10^{14} s^{-1}$, 2.91×10^{-19}J

2.13 486 nm

2.14 8.72×10^{-20}J

2.15 15 उत्सर्जन रेखाएं

2.16 (i) 8.72×10^{-20}J (ii) 1.3225 nm

2.17 1.523×10^{6} m^{-1}

2.18 2.08×10^{-11} ergs, 956 Å

2.19 3647Å

2.20 3.55×10^{-11}m

2.21 8967Å

2.22 Na^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}; Ar, S^{2-} and K^{+}

2.23 (i) (a) $1s^2$ (b) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$; (c) $1s^2 2s^2 2p^6$ (d) $1s^2 2s^2 2p^6$

2.24 n = 5

2.25 n = 3; l = 2; m_l = −2, −1, 0, +1, +2 (कोई एक मान)

2.26 (i) 29 प्रोटॉन

2.27 1, 2, 15

2.28 (i)

l	m_l
0	0
1	−1,0,+1
2	−2,−1,0,+1,+2

(ii) l = 2; m_l=−2, −1,0,+1,+2

(iii) 2*s*, 2*p*

2.29 (a) 1*s*, (b) 3*p*, (c) 4*d* तथा (d) 4*f*

2.30 (a), (c) तथा (e) संभव नहीं है।

2.31 (a) 16 इलेक्ट्रॉन (b) 2 इलेक्ट्रॉन

2.33 n = 2 to n = 1

2.34 8.72×10^{-18}J

2.35 1.33×10^{9}

2.36 6 nm

2.37 (a) 1.3×10^{4} pm (b) 1.23×10^{6}

2.38 1563

2.39 8

2.40 हलके परमाणु के छोटे नाभिक होने के कारण अधिक α कण पार होते हैं, तथा हलके नाभिक पर कम धनावेश होने के कारण कम α कण विक्षेपित होते हैं।

2.41 किसी दिए गए तत्त्व के समस्थानेको में प्रोटॉन की संख्या समान तथा समान परमाणु क्रमांक के लिए द्रव्यमान संख्या भिन्न हो सकती है।

2.42 $^{81}_{35}Br$

2.43 $^{37}_{17}Cl^{-1}$

2.44 $^{56}_{26}Fe^{3+}$

2.45 कॉस्मिक किरणें < X-किरणें < त्रणमणि (amber) रंग < माइक्रोतरंग < एफ.एम.

2.46 3.3×10^{7} J

2.47 (a) 4.87×10^{14} s^{-1} (b) 9.0×10^{9} m (c) 32.27×10^{-20} J
(d) 6.2×10^{18}

2.48 10

2.49 8.828×10^{-10} J

2.50 3.46×10^{-22} J

2.51 (a) 652 nm (b) 4.598×10^{14} s^{-1}
(c) 3.97×10^{-13} J, 9.33×10^{8} ms^{-1}

2.53 4.3 eV

2.54 7.6×10^{3} eV

2.55 अवरक्त, 5

2.56 453 pm

2.57 400 pm

2.58 9.89 ms^{-1}

2.59 332 pm

2.60 1.51×10^{-27} m

2.61 परिभाषित नहीं किया जा सकता क्योंकि सही मान अनिश्चितता से कम है।

2.62 (v) < (ii) = (iv) < (vi) = (iii) < (i)

2.63 4*p*

2.64 (i) 2*s* (ii) 4*d* (iii) 3*p*

2.65 Si

2.66 (a) 3 (b) 2 (c) 6
(d) 4 (e) zero

2.67 16

एकक 5

5.1 2.5 bar

5.2 0.8 bar

5.4 70 g/mol

5.5 $M_B = 4M_A$

5.6 202.5 mL

5.7 8.314×10^4 Pa
5.8 1.8 bar
5.9 $3 g/dm^3$
5.10 1247.7 g
5.11 3/5
5.12 50 K
5.13 4.2154×10^{23} इलेक्ट्रॉन
5.14 1.90956×10^6 वर्ष
5.15 56.025 bar
5.16 3811.1 kg
5.17 5.05 L
5.18 40 g mol^{-1}
5.19 0.8 bar

एकक 6

6.1 (ii)
6.2 (iii)
6.3 (ii)
6.4 (iii)
6.5 (i)
6.6 (iv)
6.7 q = + 701 J
w = – 394 J, क्योंकि निकाय द्वारा कार्य किया गया है।
ΔU = 307 J
6.8 – 741.5 kJ
6.9 1.09 kJ
6.10 ΔH = –5.65 kJ mol^{-1}
6.11 – 315 kJ
6.12 $\Delta_r H$ = –778 kJ
6.13 – 46.2 kJ mol^{-1}
6.14 – 239 kJ mol^{-1}
6.15 327 kJ mol^{-1}
6.16 $\Delta S > 0$
6.17 200 K
6.18 ΔH ऋणात्मक है (आबंध ऊर्जा मुक्त होती है।) तथा ΔH ऋणात्मक है। (अणुओं में परमाणुओं की तुलना में कम अव्यवस्था होती है।)
6.19 0.164 kJ, अभिक्रिया स्वत: प्रवर्तित नहीं है।
6.20 –55.27 kJ mol^{-1}
6.21 NO(g) अस्थायी है, किंतु NO_2(g) बनेगा
6.22 q_{surr} = + 286 kJ mol^{-1}
ΔS_{surr} = 959.73 J K^{-1}

एकक 7

7.2 12.237 $molL^{-1}$

7.3 2.67×10^4

7.5 (i) 4.4×10^{-4} (ii) 1.90

7.6 1.59×10^{-15}

7.8 $[N_2] = 0.0482$ $molL^{-1}$, $[O_2] = 0.0933$ $molL^{-1}$, $[N_2O] = 6.6 \times 10^{-21}$ $molL^{-1}$

7.9 NO के 0.0355 mol तथा Br_2 के 0.0178 mol

7.10 7.47×10^{11} M^{-1}

7.11 4.0

7.12 $Q_c = 2.97 \times 10^3$. नहीं, अभिक्रिया साम्यावस्था पर नहीं है।

7.14 0.44

7.15 H_2 तथा I_2 प्रत्येक का 0.068 mol L^{-1}

7.16 $[I_2] = [Cl_2] = 0.21$ M, $[ICl] = 0.36$ M

7.17 $[C_2H_6]_{eq} = 3.62$ atm

7.18 (i) $[CH_3COOC_2H_5][H_2O]$ / $[CH_3COOH][C_2H_5OH]$

(ii) 22.9 (iii) Q_c का मान K_c से कम है, अतः साम्यावस्था नहीं स्थापित होगी।

7.19 दोनों के लिए 0.02$molL^{-1}$

7.20 $[P_{CO}] = 1.739$atm, $[P_{CO2}] = 0.461$atm.

7.21 नहीं, अभिक्रिया द्वारा अधिक उत्पाद बनेंगे।

7.22 3×10^{-4} $molL^{-1}$

7.23 14.0

7.24 a) – 35.0kJ, b) 1.365×10^6

7.27 $[P_{H2}]_{eq} = [P_{Br2}]_{eq} = 2.5 \times 10^{-2}$bar, $[P_{HBr}] = 10.0$ bar

7.30 b) 120.48

7.31 $[H_2]_{eq} = 0.96$ bar

7.33 2.86×10^{-28} M

7.34 5.85×10^{-2}

7.35 NO_2^-, HCN, ClO_4, HF, H_2O, HCO_3^-, HS^-

7.36 BF_3, H^+, NH_4^+

7.37 F^-, HSO_4^-, CO_3^{2-}

7.38 NH_3, NH_4^+, HCOOH

7.41 2.42

7.42 1.7×10^{-4}M

7.43 $F^- = 1.5 \times 10^{-11}$, $HCOO^- = 5.6 \times 10^{-11}$, $CN^- = 2.08 \times 10^{-6}$

7.44 [फीनेट आयन]= 2.2×10^{-6}, pH= 5.65, á= 4.47×10^{-5}. pH of 0.01M सोडियम फीनेट विलयन = 9.30.

7.45 $[HS^-] = 9.54 \times 10^{-5}$, in 0.1M HCl $[HS^-] = 9.1 \times 10^{-8}$M, $[S^{2-}] = 1.2 \times 10^{-13}$M, in 0.1M HCl $[S^{2-}] = 1.09 \times 10^{-19}$M

7.46 $[Ac^-] = 0.00093$, pH= 3.03

7.47 $[A^-] = 7.08 \times 10^{-5}$M, $K_a = 5.08 \times 10^{-7}$, $pK_a = 6.29$

7.48 a) 2.52 b) 11.70 c) 2.70 d) 11.30

7.49 a) 11.65 b) 12.21 c) 12.57 c) 1.87

7.50 pH = 1.88, $pK_a = 2.70$

7.51 $K_b = 1.6 \times 10^{-6}$, $pK_b = 5.8$

7.52 $\alpha = 6.53 \times 10^{-4}$, $K_a = 2.34 \times 10^{-5}$

7.53 a) 0.0018 b) 0.00018

7.54 $\alpha = 0.0054$

7.55 a) 1.48×10^{-7}M, b) 0.063 c) 4.17×10^{-8}M d) 3.98×10^{-7}

7.56 a) 1.5×10^{-7}M, b) 10^{-5}M, c) 6.31×10^{-5}M d) 6.31×10^{-3}M

7.57 $[K^+] = [OH^-] = 0.05M$, $[H^+] = 2.0 \times 10^{-13}M$

7.58 $[Sr^{2+}] = 0.1581M$, $[OH^-] = 0.3162M$, pH = 13.50

7.59 $\alpha = 1.63 \times 10^{-2}$, pH = 3.09. की उपस्थिति में 0.01M HCl, $\alpha = 1.32 \times 10^{-3}$

7.60 $K_a = 2.09 \times 10^{-4}$ तथा आयन की मात्रा = 0.0457

7.61 pH = 7.97. जल वियोजन की मात्रा = 2.36×10^{-5}

7.62 $K_b = 1.5 \times 10^{-9}$

7.63 NaCl, KBr विलयन उदासीन NaCN, $NaNO_2$ तथा KF विलयन क्षारीय NH_4NO_3 विलयन अम्लीय है।

7.64 (a) अम्लीय विलयन pH = 1.94 (b) यह लवण विलयन है = 2.87

7.65 pH = 6.78

7.66 a) 11.2 b) 7.00 c) 3.00

7.67 सिल्वर क्रोमेट S= 0.65×10^{-4}M; Ag^+ की मोलरता = 1.30×10^{-4}M

CrO_4^{2-} की मोलरता = 0.65×10^{-4}M; बेरीयम क्रोमेट S = 1.1×10^{-5}M; Ba^{2+} तथा CrO_4^{2-} प्रत्येक की मोलरता = 1.1×10^{-5}M; फेरिक हाइड्रोक्सॉइड S = 1.39×10^{-10}M;

Fe^{3+} की मोलरता = 1.39×10^{-10}M; $[OH^-]$ की मोलरता = 4.17×10^{-10}M;

लेड क्लोराइड S = 1.59×10^{-2}M; Pb^{2+} की मोलरता = 1.59×10^{-2}M

Cl^- की मोलरता = 3.18×10^{-2}M; मरक्यूरस आयोडाइड S = 2.24×10^{-10}M;

Hg_2^{2+} की मोलरता = 2.24×10^{-10}M तथा I की मोलरता = 4.48×10^{-10}M

7.68 सिल्वर क्रोमेट अधिक विलेय है तथा मोलरता का अनुपात = 91.9

7.69 कोई अवक्षेप नहीं।

7.70 सिल्वर बेंजोएट 3.317 गुना ज्यादा विलय है।

7.71 विलयन की अधिकतमम मोलरता 2.5×10^{-9}M

7.72 2.46 लीटर पानी

7.73 केडमीयम क्लोराइड विलयन में प्रक्षेपण होगा।

अनुक्रमणिका

प

फ

ब

भ

म

य

र

ल

व

श

स

ह